

Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Porendiffusion bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese unter Einsatz von CO₂-haltigem Synthesegas

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Ferdinand Pöhlmann
aus
Bayreuth

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bastian Etzold
Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2016

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Bayreuth
2017

Danksagung

Mein Dank gilt an dieser Stelle all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben!

Der größte Dank gilt meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess, der mir die Möglichkeit gab an seinem Lehrstuhl zu promovieren. Ich danke Ihnen für das in mich gesetzte Vertrauen bei der Bearbeitung der komplexen Themenstellung zur Beschreibung der Kinetik der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese und die dabei an mich gerichteten stets sehr hohen Erwartungen. Ohne Ihre stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie Ihre wissenschaftliche Expertise bezüglich Stofftransportphänomenen bei dreiphasigen Reaktionen und deren Modellierung hätte diese Arbeit nicht die Form, die sie jetzt hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Herzlichst möchte ich mich bei Birgitta Brunner und Jörg Gerchau für die Unterstützung bei allen analytischen und technischen Problemen bedanken. Ohne eure Hilfe wäre diese Arbeit nicht in so „kurzer“ Zeit möglich gewesen!

Ganz besonderer Dank gilt Dr. rer. nat. Wolfgang Korth für seine große Hilfsbereitschaft, lehrreichen Diskussionsrunden sowie das aufwendige Lektorat. Deine kritischen und immer wertvollen Anmerkungen haben diese Arbeit auf das richtige Niveau gehoben.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr.-Ing. Christoph Kern bedanken. Deine Methodik komplexe Problemstellungen erst stark vereinfacht zu betrachten um dann stetig zu wachsen, hat mir bei der Aufstellung mathematischer Modelle sehr geholfen.

Herrn Dr. Leonid Datsevich danke ich für seine Hilfsbereitschaft und seine Unterstützung bei der Klärung von Fragen bezüglich Stofftransportphänomenen bei mehrphasigen Reaktionen. Vielen Dank, dass Sie sich für die wissenschaftlichen Probleme der Studenten und Doktoranden immer Zeit nehmen.

Herrn Dipl.-Ing. Christoph Hitzke möchte ich für sein außerordentliches Engagement danken. Durch seine exzellente Diplomarbeit wurde der Grundstein für diese Arbeit gelegt.

Des Weiteren gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Lehrstuhles für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre und das freundschaftliche Miteinander. Wegen vieler privater Gespräche und Unternehmungen fernab der wissenschaftlichen Thematik werde ich die schöne Zeit am CVT insbesondere mit Peter Rausch, Andreas Wolf und Kevin Glowienka vermissen. Allen anderen danke ich natürlich auch für die fachlichen und nicht-fachlichen sowie für die aufmunternden aber auch kritischen Gespräche.

Ein ganz besonderer Dank gebührt allen meinen Freunden, meiner Familie und meiner Freundin Veronika, die sowohl für die notwendige Unterstützung und den notwendigen Rückhalt als auch für die richtige Ablenkung sorgten. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. eingereicht und akzeptiert:

Beiträge in Fachzeitschriften

- Pöhlmann, F. and Jess, A.: *Influence of Syngas Composition on the Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis of using Cobalt as Catalyst*. Energy Technology 4 (2016), 55–64.
- Pöhlmann, F. and Jess, A.: *Interplay of Reaction and Pore Diffusion during Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis with CO₂-rich Syngas*. Catalysis Today. (online 12.11.2015).
- Kaiser, P., Pöhlmann, F., Kern, C. and Jess, A.: *Intrinsic and Effective Kinetics of Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis in View of a Power-to-Liquid Process Based on Renewable Energy*. Chemical Engineering Technology 37 (2014), 964–972.

Tagungs- und Kongressbeiträge

Vorträge (Vortragender ist unterstrichen)

- Pöhlmann, F. and Jess, A.: *Numerical Modelling of Reaction and Pore Diffusion during Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis – Aspects of Activity and Selectivity for CO₂-rich Syngas*. DGMK Conference 2015-2 on New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining, Dresden, 9.-11. Oktober 2015.
- Pöhlmann, F. and Jess, A.: *Intrinsic and Effective Kinetics of Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis – Numerical Modelling of the Interplay of Reaction and Pore Diffusion*. ESCRE Conference 2015, Fürstenfeldbruck, 27.-30. Oktober 2015.
- Kern, C., Pöhlmann, F. and Jess, A.: *Storage of Electrical Energy by Liquid Hydrocarbons*. International Conference on Energy, Science and Technology 2015, Karlsruhe, 22. Mai 2015.

Posterbeiträge

- Pöhlmann, F., Kaiser, P., Kern, C. and Jess, A.: *Effect of CO₂ and H₂O Content in Syngas on Activity and Selectivity of a Cobalt Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst*. DGMK Conference 2013-2 on New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining, Dresden, 9.-11. Oktober 2013.
- Pöhlmann, F., Kern, C. und Jess, A.: *Einfluss der CO-Konzentration auf die Aktivität und Selektivität eines Platin-promotierten Kobaltkatalysators bei der Fischer-Tropsch-Synthese*. Jahrestreffen Reaktionstechnik 2014, Würzburg, 28.-30. April 2014.
- Pöhlmann, F., Wolf, A. und Jess, A.: *Reaktionstechnische Aspekte bei der Synthese von Flüssigkraftstoffen aus CO₂ und regenerativ erzeugtem H₂*. 5. BMBF Status Conference 2014 on Technologies for Sustainability and Climate Protection – Chemical Processes and Use of CO₂, Berlin, 21.-22. April 2014.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese	3
2.1.1 Fischer-Tropsch-Synthese – Historie und Stand der Technik	3
2.1.2 Fischer-Tropsch-Synthese – Reaktoren und Prozessentwicklung	4
2.1.3 Reaktionen, Mechanismus und Beschreibung der Produktselektivität der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese	7
2.1.3.1 Fischer-Tropsch-Synthese – Hauptreaktionen	7
2.1.3.2 Fischer-Tropsch-Synthese – Reaktionsmechanismus	8
2.1.3.3 Fischer-Tropsch-Synthese – Produktselektivität	10
2.2 Fischer-Tropsch-Synthese – Katalysatoren	13
2.2.1 Kobaltkatalysatoren – Trägersysteme	15
2.2.2 Kobaltkatalysatoren – Promotoren	15
2.2.3 Kobaltkatalysatoren – Desaktivierung	17
2.3 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese – Einfluss von H_2O	19
2.4 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese – Einfluss von CO_2	19
2.5 Ansätze zur Beschreibung der intrinsischen Kinetik der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese	20
2.6 Beschreibung der effektiven Kinetik der heterogen-katalysierten Fischer-Tropsch-Synthese	22
2.6.1 Einflüsse auf die effektive Kinetik heterogen-katalysierter Reaktionen – Stofftransportlimitierungen	22
2.6.2 Einflüsse auf die chemische Reaktion – Porendiffusion	24
2.6.2.1 Porennutzungsgrad und Konzentrationsprofil einer Komponente für eine Reaktion erster Ordnung	25
2.6.2.2 Porennutzungsgrad bei einer Reaktion mehrerer Komponenten und beliebiger Ordnung hinsichtlich deren Konzentration	30
3 Umfang dieser Arbeit	33
4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung	35
4.1 Aufbau der Fischer-Tropsch-Versuchsanlagen	35
4.2 Versuchsplanung und -durchführung	40
4.3 Analytik	41

4.4	Katalysatorherstellung und Charakterisierung	43
4.5	Versuchsauswertung	44
4.5.1	Bestimmung von Messgrößen und daraus abgeleitete Größen	44
4.6	Reaktionskinetische Auswertung	47
4.6.1	Reaktionskinetische Auswertung über Potenzansätze	47
4.6.2	Reaktionskinetische Auswertung auf der Basis von Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen	49
5	Versuchsergebnisse und Diskussion	51
5.1	Untersuchungen zur intrinsischen Reaktionskinetik unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases	51
5.1.1	Einfluss des Umsatzgrades auf die Aktivität und Selektivität der Synthese	52
5.1.1.1	Einfluss des Umsatzgrades auf die Selektivität der Synthese . .	52
5.1.1.2	Einfluss des Umsatzgrades auf die Aktivität der Synthese . . .	58
5.1.2	Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik	59
5.1.2.1	Variation der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid	59
5.1.2.2	Variation der Eingangskonzentration an Wasserstoff	69
5.2	Untersuchungen zur intrinsischen Reaktionskinetik unter Verwendung eines CO- und CO ₂ -haltigen Synthesegases	71
5.2.1	Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik der Hydrierung von Kohlendioxid unter Verwendung eines kohlenmonoxidfreien Synthesegases . .	71
5.2.2	Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik der Hydrierung von Kohlendioxid unter Verwendung eines CO- und CO ₂ -haltigen Synthesegases .	73
5.3	Untersuchungen zur effektiven Reaktionskinetik unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases	77
5.4	Rechenmodell zur Beschreibung der Porendiffusionshemmung im technischen Katalysatorkorn	80
5.4.1	Theoretische Grundlagen des Rechenmodells	80
5.4.1.1	Dispersion der katalytisch aktiven Kobaltzentren	81
5.4.1.2	Porenfüllgrad und Kohlenstoffverteilung im Partikel	83
5.4.1.3	Beschreibung der effektiven Diffusion von Synthesegasen in einem mesoporösen Katalysatorpartikel	90
5.4.1.4	Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts in einem partiell mit Wachs gefüllten Katalysatorpartikel	96
5.4.1.5	Modellierte Größen und Parameter für das Rechenmodell . . .	97
5.4.1.6	Implementierung einer Dämpfungsfunktion bezüglich der Methanisierungsrate	99
5.4.2	Berechnungsergebnisse der Simulation unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases	100
5.4.2.1	Lokale Konzentrations-, Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile im Katalysatorpartikel	100
5.4.2.2	Modellierung der porendiffusionslimitierten Kinetik unter Variation der Temperatur	103

5.4.2.3	Berechnungsergebnisse des Porennutzungsgrads und der mittleren Methanselektivität für variierende Partikeldurchmesser und Synthesegaseingangskonzentrationen	106
5.4.3	Berechnungsergebnisse unter Verwendung eines kohlenstoffdioxidreichen Synthesegases	110
5.4.3.1	Lokale Konzentrations- und Reaktionsratenprofile im Katalysatorpartikel	110
5.4.3.2	Variation des Partikeldurchmessers und der Synthesegaszusammensetzung	114
6	Zusammenfassung	117
7	Summary and outlook	125
Anhang A		131
A.1	Ergänzungen zu den experimentellen Methoden	131
A.1.1	Parameter und Methoden der Gaschromatographie	131
A.1.2	Volumenstrommessung bei niedrigen Verweilzeiten	132
A.1.3	Bestimmung der Selektivitäten aus Gas- und Flüssigphase	133
A.1.4	Validierung der Methodik über eine Massenbilanz	134
A.1.5	Berechnung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	134
A.1.6	Bestimmung der Wachstumswahrscheinlichkeit über die Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe	135
A.1.7	Korrelation der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit der Methanselektivität	137
A.1.8	Reduktions- und Anfahrvorschriften für den Kobaltkatalysator	138
A.1.9	Oberflächencharakterisierung über Stickstoffphysisorption und Quecksilberporosimetrie	140
A.2	Ergänzende Diagramme und Tabellen	143
A.2.1	Desaktivierungsverhalten von Kobaltkatalysatoren	143
A.2.1.1	Desaktivierungsverhalten bei Einsatz von konventionellem Synthesegas	143
A.2.1.2	Desaktivierungsverhalten bei Einsatz von kohlendioxidreichem Synthesegas	143
A.2.1.3	Desaktivierungsverhalten bei einem H ₂ O-Anteil von 20 Vol.-% im konventionellen (CO ₂ -freien) Synthesegas	145
A.2.2	Verdampfungsenthalpie von Kohlenwasserstoffen	146
A.2.3	Ergänzungen zur intrinsischen Reaktionskinetik bei Verwendung von konventionellem Synthesegas	147
A.2.3.1	Potenzansatz	148
A.2.3.2	Reaktionsratenansatz nach <i>Rautavuoma</i> und <i>Van der Baan</i>	151
A.2.4	Ergänzungen zur intrinsischen Reaktionskinetik bei Verwendung von CO- und CO ₂ -haltigem Synthesegas	154
A.2.5	Ergänzungen zur Modellierung der effektiven Reaktionskinetik	157

A.2.6	Ergänzungen zur EDX-Messung an einem aufgeschnittenen Katalysatorpartikel	163
Anhang B		165
B.1	Ergänzungen zu den Rechenmodellen bei Verwendung eines konventionellen Synthesegases	165
B.1.1	Kriterien zum Ausschluss des Einflusses einer externen Stoff- und Wärmetransportlimitierung sowie interner Temperaturgradienten und einem Einfluss des Produktaustrages auf die chemische Reaktion	165
B.1.1.1	Péclet-Zahl im Katalysatorpellet	165
B.1.1.2	Intrapartikuläre Temperaturgradienten	166
B.1.1.3	Äussere Wärmetransporthemmung	166
B.1.1.4	Äussere Stofftransportlimitierung	168
B.1.2	Modell eines vollständig mit flüssigem Reaktionsprodukt gefüllten technischen Partikels	169
B.1.3	Modell „Kern-Schale“	169
B.1.4	Vergleich der Berechnungsergebnisse der einzelnen Rechenmodelle	172
Literaturverzeichnis		175
Lebenslauf		187

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

\bar{c}_i	mittlere Konzentration einer Komponente i	mol m^{-3}
β	Massentransferkoeffizient	-
β_α	Selektivitätenexponent	-
ΔE_α	Selektivitäten Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
$\Delta_R H_{298}^0$	Standardreaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta_V S^0$	Standardentropie der Verdampfung	J K mol^{-1}
$\dot{m}_{C,i}$	Massenstrom an Kohlenstoff einer Komponente i	kg s^{-1}
$\dot{m}_{C_3H_6}$	Massenstrom an Cyclopropan	kg s^{-1}
$\dot{m}_{C_3H_6}$	Massenstrom des internen Standards Cyclopropan	kg s^{-1}
\dot{n}_D	Verdampfungsrate	mol s^{-1}
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom einer Komponente i	mol s^{-1}
\dot{n}_R	Bildungsrate von Kohlenwasserstoffen	mol s^{-1}
$\dot{n}_{i,aus}$	Ausgangsstoffmengenstrom einer Komponente i	mol s^{-1}
$\dot{n}_{i,ein}$	Eingangsstoffmengenstrom einer Komponente i	mol s^{-1}
\dot{V}_i	Teilvolumenstrom einer Komponente i	l s^{-1}
\dot{V}_{ges}	Gesamtvolumenstrom	l s^{-1}
ϵ_f	Dämpfungsfunktion	-
ν_{FSG}	spezifische Diffusionsvolumina nach <i>Fuller, Schettler</i> und <i>Giddings</i>	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$A_{C_3H_6}$	Peakfläche des internen Standards Cyclopropan	-
A_i	Peakfläche einer einzelnen Kohlenstoffkomponente i	-
$A_{p,ext}$	externe Oberfläche des Partikels	m^2
c_i	Konzentration einer Komponente i	mol m^{-3}
$c_{i,fl}$	Konzentration einer Komponente i in der Flüssigphase	mol m^{-3}
$c_{i,g}$	Konzentration einer Komponente i in der Gasphase	mol m^{-3}
$c_{i,s}$	Konzentration einer Komponente i auf der äußeren Katalysatoroberfläche	mol m^{-3}
d_a	Außendurchmesser des Reaktorrohrs	m
d_i	Innendurchmesser des Reaktorrohrs	m
d_p	Durchmesser eines kugelförmigen Katalysatorpartikels	m
D_{BET}	BET-Konstante	-
$D_{eff,i,fl}$	effektiver Diffusionskoeffizient einer Komponente i in dem mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Porensystem des porösen Partikels	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

$D_{eff,i,fl}$	molarer Diffusionskoeffizient einer Komponente i in der Flüssigphase	$m^2 s^{-1}$
D_{FSG}	Diffusionskoeffizient nach <i>Fuller, Schettler</i> und <i>Giddings</i>	$m^2 s^{-1}$
$D_{i,0}$	Diffusionsgeschwindigkeitskonstante der Komponente i in der Flüssigphase	$m^2 s^{-1}$
$D_{i,g}$	Diffusionskoeffizient einer Komponente i in der Gasphase	$m^2 s^{-1}$
$D_{i,Knud}$	Knudsendiffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
$D_{i,Pore}$	Diffusionskoeffizient im Porensystem des Katalysators	$m^2 s^{-1}$
$D_{mix,i,g}$	Diffusionskoeffizient einer Komponente i in einer Gas Mischung	$m^2 s^{-1}$
d_{Pore}	mittlerer Porendurchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion	$J mol^{-1}$
$E_{D,fl}$	Aktivierungsenergie der Diffusion in der Flüssigphase	$J mol^{-1}$
$E_{D,g}$	Aktivierungsenergie der Diffusion in der Gasphase	$J mol^{-1}$
E_{schein}	scheinbare Aktivierungsenergie	$J mol^{-1}$
$F(T)$	temperaturabhängiger Porenfüllgrad	-
$H_i(T)$	temperaturabhängiger konzentrationsbezogener Henrykoeffizient	$Pa m^3 mol^{-1}$
$K(T)$	temperaturabhängige Adsorptionsgeschwindigkeitskonst.	$m^3 mol^{-1}$
$k(T)$	temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonst.	variiert
k_α	Selektivitätskonstante	-
K_i	GC-Korrekturfaktor einer Kohlenwasserstoffverbindung	-
k_R	Geschwindigkeitsfaktor	-
k_v	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$mol m^{-3} s^{-1}$
$K_{0,i}$	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante	$m^3 mol^{-1}$
$k_{0,i}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	variiert
k_{kp}	Kompressionskonstante der Dämpfungsfunktion	-
k_{wp}	Wendepunktskonstante der Dämpfungsfunktion	-
m	Reaktionsordnung bezüglich Kohlenmonoxid	-
M_i	molare Masse einer Komponente i	$kg mol^{-1}$
m_{Co}	Kobaltmasse	kg
m_{Kat}	Gesamtmasse des Katalysators	kg
m_{KW}	Gesamtmasse an Kohlenwasserstoffen	kg
n	Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff	-
p	Druck	Pa
p_D	Dampfdruck	Pa
p_i	Partialdruck einer Komponente i	Pa
$p_{D,Pore}$	Dampfdruck in der Pore	Pa
$p_{D,satt}$	Sattdampfdruck	Pa
p_{ges}	Gesamtdruck	Pa
p_R	Reaktordruck	Pa
Q_0	Adsorptionseenthalpie	$J mol^{-1}$
R	universelle Gaskonstante (8,3145)	$J mol^{-1} K^{-1}$
r	Radius	m
r_i	Reaktionsrate einer Komponente i	$mol kg_{Co}^{-1} s^{-1}$

r_p	Radius eines kugelförmigen Katalysatorpartikels	m
r_{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$
$r_{i,s}$	Reaktionsrate einer Komponente i auf der äußeren Katalysatoroberfläche	$\text{mol kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$
r_{intr}	intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$
S_i	Selektivität hinsichtlich eines Reaktionsprodukts i	-
$S_{CH_4,p}$	Volumenintegral der lokalen Methanselektivität	-
S_{CH_4}	Methanselektivität	-
T	Temperatur im Reaktor	°C
t	Zeit	s
T_s	Temperatur auf der äußeren Oberfläche des Katalysators	°C
T_{max}	Maximaltemperatur	°C
T_{siede}^0	Siedetemperatur	°C
V_A	Avogadrovolume (0,02241)	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_p	Volumen des kugelförmigen Partikels	m^3
V_{Pore}	kumuliertes Porenvolumen	$\text{m}^3 \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$
w_i	Massenanteil einer Kohlenwasserstoffverbindung mit der C-Zahl i	-
x_i	molarer Anteil einer Kohlenwasserstoffverbindung mit der C-Zahl i	-
X_i	Löslichkeit eines Gases i in flüssigen Kohlenwasserstoffen	$\text{mol}_i \text{mol}_{\text{KW}}^{-1}$
y_i	Gasphasenanteil einer Komponente i	-
Z	Stoffmengenanteile i mit der C-Zahl n die mit der Wahrscheinlichkeit α_1 an den jeweiligen aktiven Zentren gebildet werden	-

Griechische Buchstaben

α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
α_p	Volumenintegral der lokalen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
β_i	Selektivitätenexponent für die Bildung von Kohlenwasserstoffen	-
χ	Umsatz	-
δ	Grenzschichtdicke	m
η	Porennutzungsgrad	-
η_{KKW}	Wirkungsgrad eines Kohlekraftwerks	-
ϕ	Thiele-Modul	-
ϕ_K	Thiele-Modul eines kugelförmigen Katalysatorpartikels	-
π	Kreiszahl (3,14159)	-
ρ_{Kat}	Feststoffdichte des Katalysators	kg m^3
ρ_{KW}	mittlere Dichte der Kohlenwasserstoffe (Wachse)	kg m^3
ρ_{schein}	scheinbare Katalysatordichte	kg m^3
τ^*	modifizierte Verweilzeit	$\text{kg}_{\text{Co}} \text{s m}^{-3}$

τ_p	Tortuosität des Katalysatorpartikels	-
θ_A	Bedeckungsgrad einer Komponente A	-
ε_p	Porosität des Katalysatorpartikels	-
ξ	kritische C-Zahl bei der ein Umbruch zwischen zwei verschiedenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten stattfindet	-

Abkürzungen

ASF	Anderson-Schulz-Flory	-
BET	Brunauer, Emmet und Teller	-
BJH	Barrett, Joyner und Halenda	-
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	-
FT	Fischer-Tropsch	-
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese	-
GC	Gaschromatographie	-
HTFTS	High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis: Hochtemperatursynthese	-
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy	-
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	-
LH	Langmuir-Hinshelwood	-
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	-
LPG	Liquid Propane Gas: Flüssiggas	-
LTFTS	Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis: Tieftemperatursynthese	-
O	Olefin	-
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries	-
P	Paraffin	-
PTL	Power-to-Liquid	-
RWGS	reverse Wassergas-Shiftreaktion	-
SAS	SASOL Advanced Synthol	-
SASOL	South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited	-
SF	Schulz-Flory	-
SMDS	Shell Middle Distillate Synthesis	-
TG	Thermogravimetrie	-
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion	-
WGS	Wassergas-Shiftreaktion	-

1 Einleitung

Die CO₂-Konzentration in der Erdatmosphäre ist von 280 ppm im Jahre 1850 auf den heutigen Wert (2016) von 400 ppm angestiegen [1]. Diese massive Erhöhung des Kohlendioxidgehalts in einem so kurzen Zeitraum von nur 166 Jahren ist die Folge der intensiven und zunehmenden Nutzung fossiler Energieträger (Erdöl, Erdgas, Kohle), und es ist dieser Anstieg, der für das Phänomen des (beschleunigten) Klimawandels verantwortlich gemacht wird. Wird dem weltweiten Ausstoß an Kohlendioxid kein Einhalt geboten, so sind bis zum Ende dieses Jahrhunderts schwerwiegende Umweltprobleme zu erwarten.

Allerdings wird der globale Energieverbrauch aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung von aktuell 7 Mrd. Menschen auf ca. 9 Mrd. Menschen (im Jahr 2050) und der zunehmenden Industrialisierung der Schwellenländer wie z.B. der VR China und Indien weiter ansteigen. Daher wird die Herausforderung für die Menschheit nicht (nur) vorrangig in einer Reduktion des Energieverbrauchs liegen, sondern die Hauptaufgabe liegt in der Substitution der fossilen durch erneuerbare Energieträger, um den Energiebedarf für die Entwicklung der Weltbevölkerung zu decken und die negativen Folgen des Klimawandels zu verhindern oder zumindest zu minimieren.

Obwohl der Sektor für erneuerbare Energien in einigen Ländern wie z.B. in Deutschland einem schnellen Wachstum unterliegt, vergrößert sich dessen Anteil an der globalen Primärenergie nur langsam; so leisteten im Jahr 2012 die erneuerbaren Energien nur einen Beitrag von 9 % am globalen Primärenergieverbrauch, während die fossilen Energieträger im selben Jahr 80 % beisteuerten [2–4]; der Rest entfällt auf Kernkraft (4 %) und traditionelle Biomasse (7 %). Da wegen der für die nächsten Jahrzehnte prognostizierten Verbrauchsdaten die Reserven (derzeit bekannte, wirtschaftlich und technisch erschließbare Vorkommen) fossiler Energieträger zumindest für die kommenden Jahrzehnte als gesichert gelten dürfen, wird die weitere Verwendung der fossilen Rohstoffe in naher Zukunft vermutlich (leider) nicht abnehmen. Zudem sind die Preise für Erdöl und z.T. Erdgas derzeit so gering wie seit Jahren nicht mehr (40 \$ pro Barrel Öl, Anfang 2016). Die Verfügbarkeit an Erdöl (50 Jahre), Erdgas (60 Jahre) und Kohle (140 Jahre) ist somit nicht das zentrale Problem [3, 4]. Es stellt sich vielmehr die wichtige Frage nach den Auswirkungen der riesigen CO₂-Emissionen auf unsere Umwelt. Stimmen die Prognosen des IPCC, dann werden als Folge unserer „Sucht“ nach fossilen Energien die Jahresmitteltemperaturen bis 2050 um näherungsweise 1,2 K gegenüber 2016 steigen, unter der Voraussetzung, dass 50 % des anthropogenen CO₂ (200 Gt Kohlenstoff) in der Atmosphäre verbleibt [5]. Um also die globale Nachfrage nach Elektrizität und Kraftstoffen zu sichern und um gleichzeitig die Biosphäre unseres Planeten zu schützen, muss der Fokus auf die Entwicklung neuer und umweltfreundlicher Technologien gerichtet sein; dies gilt umso mehr, da wir nur eine Erde zur Verfügung haben.

Der Einsatz regenerativer Energien (namentlich Wind- und Sonnenenergie) besitzt zwar das Potential für eine Lösung der sogenannten CO₂-Problematik, stellt aber die Technik vor neue

Herausforderungen. Der auf Basis von Wind- und Solarenergie erzeugte Strom unterliegt starken natürlichen Schwankungen und ist daher nicht in der Lage eine von Industrie und Bevölkerung verlangte Grundversorgung zu garantieren. Hinzu kommt, dass zwischen dem Ort der Stromerzeugung und dem Endverbraucher weite Strecken überwunden werden müssen und daher Investitionskosten für die Erweiterung des bestehenden Stromnetzes getätigt werden müssen; dies ist zumindest in Deutschland aufgrund der Widerstände in der Bevölkerung gegenüber Oberlandleitungen ein Problem. Angesichts dieser Problematik wird die Speicherung der (elektrischen) Energie zum zentralen Thema der Energiepolitik; der vollständige Wechsel von fossilen Energie hin zu regenerativen Energieträgern wird daher in den kommenden Jahrzehnten noch nicht zu erreichen sein.

Die CO₂-Sequestrierung (carbon capture and storage: CCS) kann die atmosphärische CO₂-Konzentration senken, aber die geologische Lagerung von Kohlendioxid in Aquiferen und am Meeresboden birgt bisher noch unkalkulierbare Risiken. Des Weiteren ist die absorptive Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen möglich, auch wenn dies mit einem energetischen Mehraufwand verbunden ist und dadurch der Wirkungsgrad eines Kohlekraftwerks um ca. 25 % (von $\eta_{KKW} = 0,4$ auf 0,3) vermindert wird. Daher besteht aktuell der einzig realistische Weg, die CO₂-Emissionen zu reduzieren, darin, Kohlendioxid als Rohstoff für die Herstellung von Chemikalien und Kraftstoffen zu nutzen (carbon capture and usage: CCU). Die Kohlendioxidmenge, die als Rohstoff zur Herstellung von Chemikalien genutzt werden kann, ist allerdings recht klein. So werden in der chemischen Industrie weltweit pro Jahr ungefähr 400 Mt Kohlenstoff aus Rohöl (ca. 10 % des gesamten Ölverbrauchs) verarbeitet. Das bedeutet, dass nur 10 % des in Rauchgasen enthaltenen Kohlenstoffs (CO₂) der Kraftwerke, der Stahl- und der Zementindustrie (4000 Mt_C a⁻¹) zu Chemikalien konvertiert werden können, wenn diese vollständig in die chemische Industrie „wandern“.

Die einzige Möglichkeit, große Mengen an anthropogenem Kohlendioxid chemisch zu binden, ist deren Verwendung als Ausgangsstoff für die Erzeugung von synthetischen Kraftstoffen wie Benzin, Dieselöl und Kerosin (3400 Mt_C a⁻¹). Diese chemische Transformation lässt sich mit Hilfe des Power-to-Liquid (PTL)-Verfahrens technisch umsetzen. Im PTL-Prozess wird zunächst Kohlendioxid mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff in Synthesegas mit einem gewissen Restanteil an CO₂¹ umgewandelt, und aus diesem Synthesegas werden anschließend durch Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) synthetische Kraftstoffe gewonnen. Die PTL-Synthese würde nicht nur zu einer starken Verminderung des CO₂-Ausstoßes führen, sondern könnte auch einen Beitrag zur Speicherung regenerativ erzeugter Energie leisten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem zweiten Teil des Power-to-Liquid-Verfahrens, der Fischer-Tropsch-Synthese, wobei der Fokus auf dem Verfahrensschritt der kobaltkatalysierten FTS zur Erzeugung von synthetischen Kraftstoffen aus Synthesegas, das größere Mengen an Kohlendioxid enthält, liegt. Dabei sollten insbesondere die Wechselwirkung zwischen der chemischen Reaktion und der Porendiffusion sowie der Einfluss von CO₂ als Synthesegasbestandteil auf die Produktverteilung der FTS untersucht werden.

¹ Bei der Erzeugung von CO durch die reverse Wassergas-Shiftreaktion ist z.B. bei 20 bar und einem H₂/CO₂-Verhältnis von 3 bei 200 °C ein CO₂-Umsatz von rund 80 % (thermodynamisch) zu erwarten; d.h. je mol CO enthält das Synthesegas 0,25 mol CO₂.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese

2.1.1 Fischer-Tropsch-Synthese – Historie und Stand der Technik

Die Fischer-Tropsch-Synthese, die 2013 ihren neunzigsten Geburtstag feierte, erlaubt die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese exotherme Polymerisationsreaktion wurde von *Franz Fischer* und *Hans Tropsch* 1923 am *Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung* in Mülheim an der Ruhr (damaliges Deutsches Reich) entdeckt, und sie ist seitdem Gegenstand intensiver Forschung geblieben [6, 7].

In Folge der zunehmenden weltweiten Industrialisierung, die energetisch betrachtet derzeit immer noch auf den fossilen Rohstoffen Erdöl, Erdgas und Kohle beruht, sind und werden die CO₂-Emissionen in der Atmosphäre ansteigen und mit ihnen eine anthropogen verursachte Klimaveränderung. Aufgrund der sich abzeichnenden Verschärfung der Folgen des Klimawandels rückt die FTS wieder zunehmend in das wissenschaftliche und auch das politische Blickfeld. Die Fischer-Tropsch-Synthese ist dabei ein integraler Bestandteil des Power-to-Liquid-Verfahrens (PTL), mit dem sich die Kohlendioxidemissionen entscheidend verringern lassen. Im mehrstufigen PTL-Prozess wird mit regenerativ erzeugtem Strom Kohlendioxid und Wasser zu synthetischen Kraftstoffen umgesetzt; somit leistet die Fischer-Tropsch-Synthese innerhalb des PTL-Verfahrens einen wichtigen Beitrag zur Verminderung des Kohlendioxid-Ausstoßes, aber auch zur Energiespeicherung, die ein bisher noch nicht gelöstes Problem zur (vollständigen) Substitution fossiler Energieträger darstellt [8].

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird technisch entweder als Tieftemperatursynthese (Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis, LTFTS) bei Temperaturen zwischen 200 und 240 °C oder als Hochtemperatursynthese (High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis, HTFTS, 300 - 350 °C) betrieben [7, 9–11]. Beide Varianten unterscheiden sich maßgeblich hinsichtlich der verwendeten Reaktoren, eingesetzten Katalysatoren sowie der erhaltenen Produktselektivitäten. HTFTS-Anlagen werden gewählt, wenn Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von Flüssiggas (LPG) und Benzin und α -Olefine für die Petrochemie gewünscht werden; LTFTS-Anlagen werden betrieben, um Mitteldestillate und Wachse herzustellen [9, 11–13]. Dabei stellt insbesondere der schwefel- und aromatenfreie Fischer-Tropsch-Diesel mit seiner Cetan-Zahl von 75 ein sehr hochwertiges Blendingprodukt für Dieselkraftstoffe dar, da Dieselöl üblicherweise eine Cetan-Zahl von 50 besitzen sollte [12, 14].

Da die wirtschaftliche Herstellung von FTS-Kraftstoffen von der Ölpreisentwicklung abhängig ist, ist das industrielle Interesse an Fischer-Tropsch-Produkten und am Betrieb bzw. Neubau

von FTS-Anlagen naturgemäß an die langfristige Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens gekoppelt. Folglich befindet sich die Produktion von Kraftstoffen aus Synthesegas (aus der Kohlevergasung, Methanreformierung, partieller Oxidation, Biomasse, PTL, etc.) immer dann im Blickpunkt des industriellen Interesses, sobald der Erdölpreis z.B. aufgrund hoher Nachfrage in den Bereich steigt, der die wirtschaftliche FTS ermöglicht, oder der Zugang zu preiswertem Öl nicht möglich ist bzw. verwehrt wird. Die Fischer-Tropsch-Synthese wurde großtechnisch zuerst im Dritten Reich während des zweiten Weltkriegs durchgeführt; von 1938 bis 1945 sorgten neun kommerzielle FTS-Anlagen für eine durchschnittliche Produktionsmenge von 660 kt a^{-1} [9]. Nach dem Ende des zweiten Weltkriegs war aufgrund der damals bestehenden Erdölknappheit das Interesse an der Fischer-Tropsch-Synthese weiterhin groß. Als Folge dessen wurden in den fünfziger Jahren in Brownsville, Texas und in Sasolburg, Süd Afrika zwei weitere Anlagen unter Einsatz von methan- und kohlebasiertem Synthesegas gebaut und in Betrieb genommen [7, 9]. Da nach Kriegsende die bereits bekannten und neu entdeckten großen Erdölfelder im Mittleren Osten endlich exploriert und das Erdöl in großen Mengen gefördert werden konnte, wurde der Betrieb der Fischer-Tropsch-Anlagen unrentabel; dies änderte sich erst mit dem Beginn der ersten Ölkrise 1973, in deren Folge wieder FTS-Anlagen gebaut wurden. In Südafrika nahm *SASOL* (South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited) 1980 und 1982 zwei weitere HTFTS-Anlagen auf kohlebasiertem Synthesegas (Synthol-Prozess) in Betrieb und erhöhte damit ihre Produktionsmenge auf 6 Mt a^{-1} [7, 9, 15]; es sei hierzu angemerkt, dass Südafrika aufgrund seiner Apartheidspolitik von den OPEC-Staaten seit den siebziger Jahren boykottiert wurde und damit keinen bzw. einen erschwerten Zugang zum Erdölmarkt hatte. Bereits 1992 nahm die *PetroSA* in Südafrika einen HTFTS-Reaktor mit zirkulierender Wirbelschicht in Betrieb, dessen Synthesegas auf Basis von Erdgas erzeugt wurde [7, 9, 15]. Ein Jahr später, 1993, errichtete die *Shell* in Bintulu (Malaysia) eine LTFTS-Produktionsstätte mit einer Kapazität von rund 600 kt a^{-1} , bei der die *Shell Middle Distillate Synthesis Technology* (SMDS) eingesetzt wurde [16]. Dabei handelt es sich um ein kobaltkatalysiertes Festbettverfahren für die hochselektive Erzeugung von Wachsen. Es folgten zwei weitere FTS-Anlagen mit Blasensäulenreaktoren errichtet von der *SASOL* (2006) und *Qatar Petroleum* (2009) mit einer Gesamtkapazität von jeweils $1,7 \text{ Mt a}^{-1}$ [13]; 2011 wurde wiederum von der *Shell* im Emirat Qatar eine Anlage auf Basis der *SMDS*-Technologie in Betrieb genommen ($6 - 6,5 \text{ Mt a}^{-1}$) [9, 10, 13, 17].

Derzeit befinden sich vor allem in erdgasreichen Ländern wie im Emirat Katar, Nigeria, Algerien, Kolumbien, Trinidad und Tobago weitere Fischer-Tropsch-Anlagen in Planung und Bau; insgesamt lag die gesamte Produktionsmenge an FTS-Produkten 2011 bei 40 Mt a^{-1} (1 % des derzeitigen globalen Erdölverbrauchs) [13].

2.1.2 Fischer-Tropsch-Synthese – Reaktoren und Prozessentwicklung

Derzeit werden für die Fischer-Tropsch-Synthese technisch zwei unterschiedliche Verfahren angewendet: 1) Die eisenkatalysierte Hochtemperatursynthese (HTFTS: $300 - 350^\circ\text{C}$) dient der hochselektiven Erzeugung von kurzkettigen linearen Kohlenwasserstoffen, Benzin und α -Olefinen. 2) Die Tieftemperatursynthese (LTFTS: $200 - 240^\circ\text{C}$), die sowohl mit Eisen- als auch Kobaltkatalysatoren durchgeführt wird, liefert hauptsächlich Mitteldestillate und langkettige lineare Kohlenwasserstoffe (Wachse). Da die FTS eine stark exotherme Polymerisationsreaktion darstellt,

ist bei beiden Prozessvarianten die optimale Abfuhr der freiwerdenden Wärme für den Betrieb der Anlagen essentiell. Werden die Reaktoren (bei der für den Reaktor angestrebten Temperatur) annähernd isotherm betrieben, so lassen sich temperaturbedingte Desaktivierungsprozesse (Sintern des Katalysators, Fouling des Reaktors) sowie die Bildung des unerwünschten Methans verringern. Eine gute Wärmeabfuhr ist aber vor allem auch deshalb sehr bedeutsam, um ein „Durchgehen“ des Reaktors zu verhindern.

Die **Hochtemperatursynthese** wird in Wirbelschichtreaktoren mit stationärer und zirkulieren-der Wirbelschicht durchgeführt (siehe Abb. 2.1 c) und d)) [7, 9, 11, 13]. Die von der *Kellogg Company* entwickelten Reaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht wurden erstmals 1956 von der *SASOL* technisch eingesetzt (Synthol-Reaktoren) [15, 18, 19]; aufgrund der hohen Betriebstemperatur von ca. 340 °C liegt hier nur ein Zwei-Phasen-System aus Gas (Produkte und Edukte) und Feststoff (Katalysator) vor, wodurch die Abtrennung der Produkte vom Katalysator erleichtert wird. Da keine flüssigen Produkte vorliegen, können intrapartikuläre Diffusionseinflüsse ausgeschlossen werden; des Weiteren wird durch die fehlende Flüssigphase die Aggregation der Katalysatorpartikel verhindert, die die Fluideigenschaften der Wirbelschicht negativ beeinflusst [18]. Die Katalysatordesaktivierung wird unter den gegebenen Prozessbedingungen hauptsächlich durch die Bildung und Abscheidung von Koks auf der Katalysatoroberfläche verursacht [9]; folglich sinkt die Aktivität des Katalysators mit steigender Betriebszeit. Um die hohen Umsätze aufrecht zu erhalten, muss daher ein Teil des Katalysators im Betrieb kontinuierlich durch frischen Katalysator ersetzt werden [9]; im Falle einer stationären Wirbelschicht stellt dieser Austausch kein Problem dar. Eine HTFTS-Anlage mit stationärer Wirbelschicht wurde erstmalig 1950 in Brownsville, Texas, industriell angefahren [15]; wegen technischer Probleme dieser Anlage wurde das Verfahren zunächst nicht optimiert und erst wieder in den 1970er Jahren von der *SASOL* weiterentwickelt. Diese Entwicklung führte dazu, dass die *SASOL* zwischen 1989 und 1999 einen Großteil der Synthol-Reaktoren durch die optimierte Technologie der *SASOL Advanced Synthol*-Reaktoren (SAS) mit stationärer Wirbelschicht ersetzte [15]. Die SAS-Reaktoren erfordern geringere Investitionskosten (40 % niedriger im Vergleich zu Synthol-Reaktoren) und bieten die Vorteile einer geringeren Größe bei gleichem Durchsatz und einer größeren Reaktionszone mit mehr Kühleinrichtungen sowie einer niedrigeren Abrasion der Katalysatorpartikel aufgrund der geringeren Gasgeschwindigkeiten [9].

Die **Tieftemperatursynthese**, die zur hochselektiven Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe dient, wird in Festbettreaktoren und Blasensäulenreaktoren industriell durchgeführt (siehe Abb. 2.1 a) bzw. b)). Im Reaktor liegt ein Drei-Phasen-System aus gasförmigen Bestandteilen (Synthesegas, gasförmige Reaktionsprodukte), flüssigen Kohlenwasserstoffen und festem Katalysator vor. Die Festbettreaktoren werden dabei als Rohrbündelreaktoren ausgeführt. Der erste von der Ruhrchemie 1935 industriell gefertigte „Normaldruck“-Festbettreaktor bestand allerdings noch aus einer Box, die durch parallel integrierte Platten, zwischen denen sich der Katalysator befand, unterteilt wurde, und horizontal verlaufenden Kühlrohren [15]. Die Wärmeabfuhr aus dem Festbettreaktor wurde hauptsächlich durch eine interne Siedewasserkühlung gewährleistet, die in der Regel durch externe Gas und/oder Flüssigphasenzyklisierung unterstützt wurde [10]. Moderne großtechnische Rohrbündelreaktoren bestehen aus parallel angeordneten Einzelrohren, deren Zahl 10.000 übersteigen kann (*Shell*, Bintulu, Malaysia: > 10.000 Einzelrohre pro Reaktor), mit Durchmessern zwischen 2,5 und 4 cm und einer Länge von über 12 m [10]. Die Bauweise der Rohrbündelreaktoren führt allerdings zu Druckverlusten in den Einzelrohren. Um aber dennoch

hohe Strömungsgeschwindigkeiten und somit eine verbesserte Wärmeabfuhr zu gewährleisten, werden Katalysatorpartikel zwischen 1 und 3 mm gewählt [10, 17, 20]. Dies führt dazu, dass sich die Diffusionswege im mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Partikel erhöhen, wodurch der Nutzungsgrad des Katalysators abnimmt. Diese Diffusionslimitierung und die im Vergleich zu Kohlenmonoxid schnellere Diffusion des Wasserstoffs im mit Flüssigkeit gefüllten Porensystem führen dazu, dass das H_2 -zu-CO-Verhältnis im Partikel ansteigt (siehe Abb. 2.10); eine Verschiebung der Produktselektivität zu Methan und weiteren kurzkettigen Kohlenwasserstoffen ist die Folge [21–23]. Eine optimale Prozessführung verlangt daher einen Kompromiss zwischen der Temperaturführung und dem Nutzungsgrad des Katalysators [20].

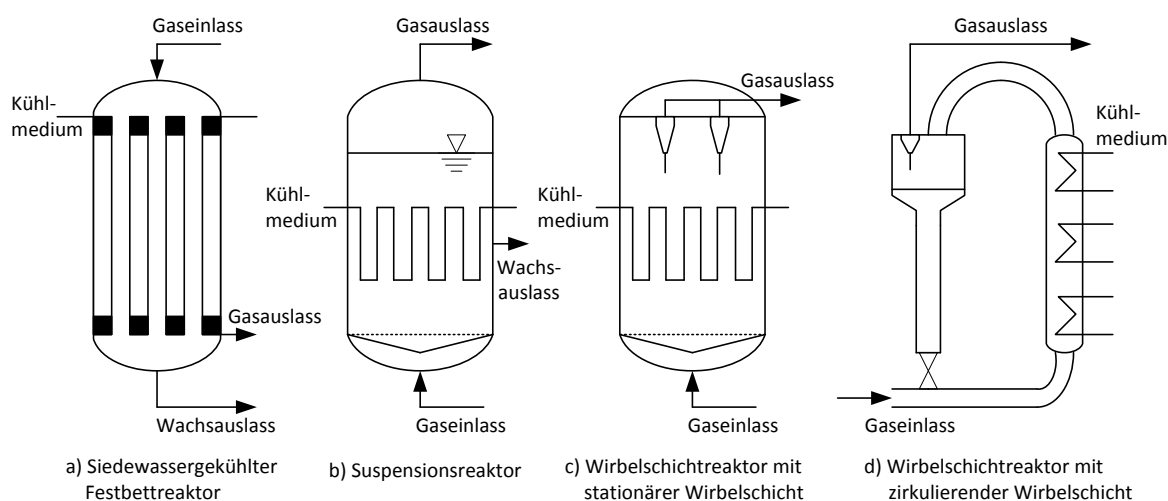


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der für die Hoch- und Tieftemperatursynthese großtechnisch eingesetzten Fischer-Tropsch-Reaktoren.

Der Blasensäulenreaktor mit einem Katalysator, der im flüssigen Reaktionsprodukt suspendiert vorliegt, wurde bereits 1935 von *Kölbel* bei der *Rheinpreußen GmbH* entwickelt [15, 24] (siehe Abb. 2.1 b)). Allerdings konnte sich sein Reaktorkonzept erst 1990 in der Industrie etablieren, stellt aber bis heute für viele Ingenieure die effizienteste Prozessführung zur Erzeugung von hochreinem FT-Dieselloil dar [15]. In Blasensäulenreaktoren werden Katalysatorpartikel in der Größe zwischen 10 und 200 μm eingesetzt, weshalb der interne Stofftransport einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Katalysatoreffektivität und Produktselektivität aufweist [10, 17]. Des Weiteren können die Anlagen aufgrund einer nahezu idealen Wärmeabfuhr bei höheren mittleren Temperaturen gefahren werden. Obwohl mit 25 Vol.-% bezogen auf das gesamte Reaktorvolumen die einsetzbare Katalysatordichte im Vergleich zum Festbett (Katalysatorvolumen: 60 Vol.-%) niedrig ist, ist die Produktivität eines Blasensäulenreaktors wegen der optimalen Nutzung des Katalysators und der höheren mittleren Betriebstemperatur dennoch größer [10]. Die axiale Rückvermischung inerten flüssiger Reaktionsprodukte besitzt bei einem ausreichenden Verhältnis der Länge zum Durchmesser keinen Einfluss auf die Produktivität [19]. Ein geringer Druckverlust, der Kosten für die Kompression des Produktstroms einspart, und geringere Investitionskosten sind zwei weitere Vorteile gegenüber Festbettreaktoren [9, 10]; das komplexe Scale-up des Blasensäulenreaktors und die schnelle Vergiftung des Katalysators durch schwefelhaltige Komponenten im Synthesegas sind hingegen als Nachteile anzusehen [9, 10].

2.1.3 Reaktionen, Mechanismus und Beschreibung der Produktselektivität der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese

2.1.3.1 Fischer-Tropsch-Synthese – Hauptreaktionen

Die Fischer-Tropsch-Synthese ist eine heterogen-katalysierte, exotherme Polymerisationsreaktion, bei der Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Bildung von Polymethylenketten zu Kohlenwasserstoffverbindungen und Wasser umgesetzt wird (Gl. (2.1)); in Gl. (2.1) steht $-(CH_2)-$ für eine Methylengruppe eines Alkans, wie sie entsprechend eines Formelumsatzes aus Kohlenmonoxid gebildet wird.



Da bei der Fischer-Tropsch-Synthese pro Formelumsatz an CO ein Molekül Wasser gebildet wird, kann mit zunehmendem Synthesegasumsatz die Wassergas-Shiftreaktion (WGS) als unerwünschte Nebenreaktion auftreten (Gleichung (2.2)). Wird die FTS mit Kobaltkatalysatoren durchgeführt, so kann die WGS-Reaktion jedoch vernachlässigt werden [25]; Kobalt katalysiert diese Reaktion unter FTS-Bedingungen nicht. Im Gegensatz dazu katalysieren Eisenkatalysatoren neben der Fischer-Tropsch-Synthese auch die Wassergas-Shiftreaktion; Magnetit (Fe_3O_4) gilt für die WGS-Reaktion in der Literatur als die aktivste Phase [26–28].



In der Fischer-Tropsch-Synthese finden jedoch noch andere Nebenreaktionen statt. Die wichtigste Nebenreaktion ist die Methanisierung, die bei Kobaltkatalysatoren mit ansteigender Temperatur an Bedeutung gewinnt (siehe Gl. (2.3)). Bei der kinetischen Betrachtung der FTS wird die Methanisierung oft als eine eigenständige Reaktion behandelt, da in der Literatur veröffentlichte Ergebnisse nahelegen, dass die Synthese von Fischer-Tropsch-Produkten und die Bildung von Methan für die jeweilige Reaktion an verschiedenen Oberflächen(zentren) ablaufen [29].



Weitere Nebenreaktionen sind die Bildung von Alkoholen, Aldehyden und Carbonsäuren, die ebenso als unterschiedliche Kettenabbruchreaktionen der FTS betrachtet werden können. Unter entsprechenden Reaktionsbedingungen findet im Reaktor auch die Boudouard-Reaktion statt (Disproportionierung von CO zu CO_2 und C), die zu einer Ablagerung von Koks auf der Katalysatoroberfläche führt und somit die Aktivität des Katalysators herabsetzt; die Boudouard-Reaktion ist daher die am wenigsten gewünschte Nebenreaktion im FTS-Reaktor.

2.1.3.2 Fischer-Tropsch-Synthese – Reaktionsmechanismus

Über den Mechanismus der FTS herrscht bis heute keine Einigkeit, und er wird daher in der Literatur weiterhin kontrovers diskutiert. Fasst man die Befunde, die in der Literatur beschrieben werden, zusammen, so zeichnet sich ein Bild ab, in dem der Mechanismus vom eingesetzten Katalysator abhängt und die diskutierten Mechanismen sogar parallel ablaufen. Folgende Annahmen finden dagegen breite Zustimmung:

- ⇒ Aktive Carbidspezies führen zum Kettenwachstum und schließlich zur Polymerisation.
- ⇒ Kohlenmonoxid wird nicht direkt hydriert.
- ⇒ Methan und langkettige Kohlenwasserstoffe werden an unterschiedlichen Oberflächenzentren gebildet.
- ⇒ Experimentelle Befunde weisen auf einen gewissen Anteil an sauerstoffreichen Oberflächenpezies hin. Sauerstoff ist jedoch nicht auf der Katalysatoroberfläche nachweisbar.
- ⇒ Wasserstoff adsorbiert dissoziativ auf der Katalysatoroberfläche.
- ⇒ Langkettige Olefine, die dem Synthesegas hinzugefügt werden, finden sich im Gegensatz zu den kurzkettigen Olefinen nicht vollständig im Produktspektrum wieder. Die Neigung zur Readsorption ist somit bei langkettigen Olefinen stärker.

Drei Mechanismen haben sich heute in der FTS-Forschung durchgesetzt: 1) der Carbidmechanismus (CH_2 -Insertionsmechanismus), den *Fischer* und *Tropsch* 1926 vorschlugen, 2) der von *Anderson* 1951 entwickelte Kondensationsmechanismus und 3) der CO-Insertionsmechanismus von *Pichler* und *Schulz* aus dem Jahr 1970 [30, 31].

Im **Carbidmechanismus** (siehe Abb. 2.2 (a) und (b)) werden Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf der Oberfläche adsorbiert; nach der Adsorption, so die Annahme, bilden sich durch die Reaktion der adsorbierten Komponenten nach der Abspaltung von Wasser aus dem CO aktive Carbidspezies, die anschließend mit weiterem adsorbiertem H_2 zu Methyl- und Methylengruppen hydriert werden. Diese Oberflächenspezies wachsen dann zu Polymerketten zusammen.

Nach dem **Kondensationsmechanismus** (siehe Abb. 2.2 (c)) entstehen auf der aktiven Oberfläche durch die Hydrierung des CO Oxymethylspezies; die Oberflächenreaktion zweier benachbarter Enolspezies führt unter Kondensation von Wasser zum Kettenwachstum.

Der **CO-Insertionsmechanismus** (siehe Abb. 2.2 (d)) basiert auf der Vorstellung, dass sich zunächst eine Methylengruppe bildet, gefolgt von der Insertion eines bereits chemisorbierten CO-Moleküls. Das Kettenwachstum zu langkettigen Molekülen erfolgt auch hier durch die Abspaltung von Wasser.

Eine ausführliche Beschreibung der vorgestellten Mechanismen sowie die kontroversen Diskussionen finden sich bei *van der Laan* und *Beenackers* sowie *Schulz* oder *Davis* [15, 32, 33].

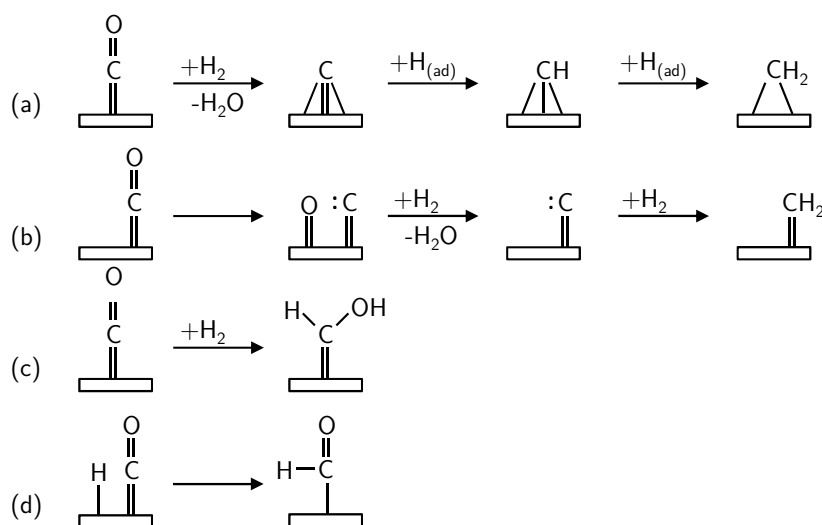


Abb. 2.2: Mechanistische Unterschiede bezüglich der Bildung des Monomers, das verantwortlich für das Kettenwachstum bei der Fischer-Tropsch-Synthese ist. (a) und (b) repräsentieren die verschiedenen Bildungsarten einer Methylengruppe beim Carbidmechanismus. (c) und (d) zeigen die Bildungsarten des sauerstoffhaltigen Monomers beim Kondensations- und CO-Insertionsmechanismus.

Um die hier vorgestellten Mechanismen zu beweisen, wurden vor allem Methoden mit isoto­penmarkiertem Kohlenmonoxid (^{13}C , ^{14}C) angewendet. Hierzu wurden Tracer-Experimente auf Katalysatoroberflächen von Co, Ni, Ru und Fe durchgeführt und die Oberflächenspezies bzw. Reaktions(zwischen)produkte bestimmt. So lieferte beispielsweise der Einbau von ^{13}C in die Produkte Hinweise auf den Carbidmechanismus [34–37]. DFT-Rechnungen für verschiedene Katalysatoroberflächenstrukturen untermauern diese Vorstellung und weisen auf carbidische Zwischenprodukte hin [38]. Andererseits zeigten *Kummer* sowie *Kölbel*, dass der Großteil der Produkte nicht über Carbidspezies gebildet wird, sondern diese über sauerstoffreiche Spezies entstehen; dies führt sie zur Aufstellung des Kondensationsmechanismus [39–41].

Wojciechowski versuchte, mit Hilfe kinetischer Ansätze den Mechanismus der FTS-Polymerisation aufzuklären, wobei der voraussetzte, dass der Carbidmechanismus den Reaktionsablauf am Katalysator abbildet [29]. Er entwickelte auf der Grundlage des Carbidmechanismus (die Mehrheit der FTS-Autoren hält diesen für richtig) kinetische Ansätze, für die er verschiedenste Adsorptionsvarianten von CO und H_2 sowie wechselnde reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritte auf der Katalysatoroberfläche durchspielte. Mit Hilfe dieser Ansätze wurde versucht die eigenen experimentellen Daten und die Daten aus der Literatur abzubilden. Eine gute Übereinstimmung der Datensätze würde, so seine Annahme, den Beweis für den Carbidmechanismus erbringen und gleichzeitig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Katalysezyklus aufklären; allerdings zeigte der Vergleich der Modelle mit den experimentellen Ergebnissen Abweichungen von über 40 % und damit konnte kein Beweis für den unterstellten Mechanismus geliefert werden. Bis heute sind sich die Forschergruppen nicht einig über die mechanistischen Abläufe auf dem Katalysator, so dass der „wirkliche“ Verlauf der FTS-Polymerisation weiterhin ungeklärt bleibt.

2.1.3.3 Fischer-Tropsch-Synthese – Produktselektivität

Um die Produktselektivitäten der FTS mathematisch zu beschreiben, ist die Kenntnis des Reaktionsmechanismus nicht notwendig; die Produktselektivität wird üblicherweise mit der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (ASF) ausgedrückt (Gl. (2.4)):

$$x_i = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{i-1} \quad (2.4)$$

Dabei gibt i die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül an (C-Zahl), x_i ist der molare Anteil des Kohlenwasserstoffs mit der C-Zahl i und α entspricht der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Die Größe α wird als Maß für die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen angesehen und kann durch Logarithmieren von Gleichung (2.4) graphisch bestimmt werden, wenn die Produktverteilung bekannt ist (Gl. (2.5)).

$$\log x_i = \log \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) + i \log \alpha \quad (2.5)$$

Werden die Stoffmengenanteile der Kohlenwasserstoffe x_i als Funktion der C-Zahl i aufgetragen, kann der Verlauf mithilfe der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α modelliert werden. Die Stoffmengenanteile lassen sich auch in Gewichtsanteile umrechnen (siehe Anhang A.1.5 und Abb. 2.3).

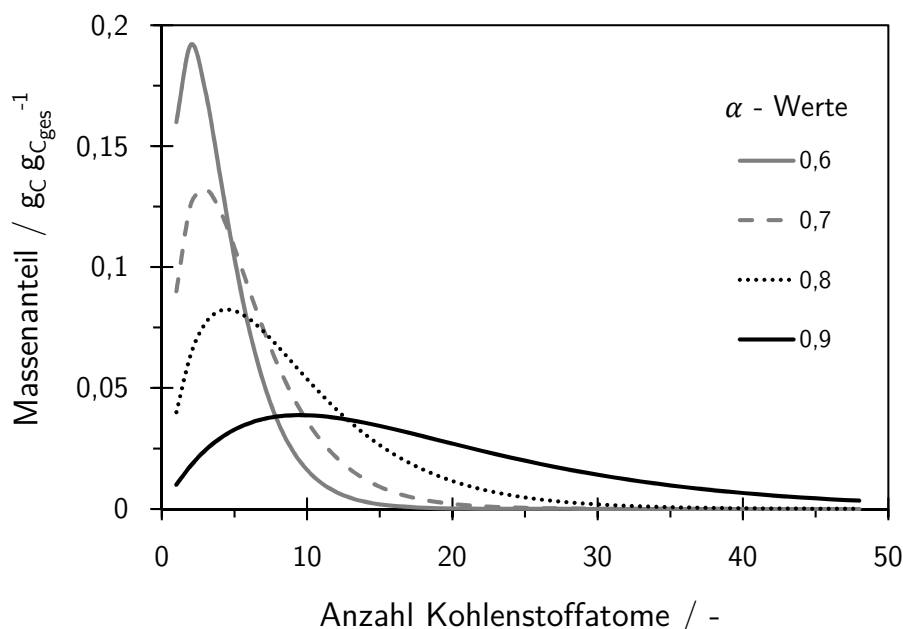


Abb. 2.3: Massenanteile der Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit ihrer C-Zahl für verschiedene Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten (α -Werte).

Eine graphische Darstellung der Massenanteile des gesamten Produktspektrums (Gas- und Flüssigphase) über der C-Zahl ist in Abb. 2.3 für verschiedene α -Werte wiedergegeben. Dabei wird deutlich, dass mit steigender Kettenwachstumswahrscheinlichkeit die Produktverteilung flacher und breiter wird. Die mittlere C-Zahl wird folglich größer und die Selektivität der langkettigen Produkte (Wachse) nimmt zu; α ist also eindeutig als Maß für die Selektivität eines Katalysators anzusehen.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wird im Anhang A.1.6 näher erläutert; hiermit ist α direkt mit der aus der Gasphase bestimmten C_{5+} -Selektivität korreliert [42]. Auf eine aufwändige Analyse der Flüssigphase kann somit verzichtet werden; allerdings muss die Massenbilanz vollständig (100 %) geschlossen sein.

Die Schulz-Flory-Verteilung ist eine einfache und elegante Methode, um Produktselektivitäten in Abhängigkeit ihrer Kohlenstoffzahl zu beschreiben. In der Praxis treten aber oftmals Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Selektivitäten und den Ergebnissen der Modellierung auf. Die drei Ursachen für diese Abweichungen werden im Folgenden vorgestellt und sie sind in Abb. 2.4 graphisch dargestellt [32, 43].

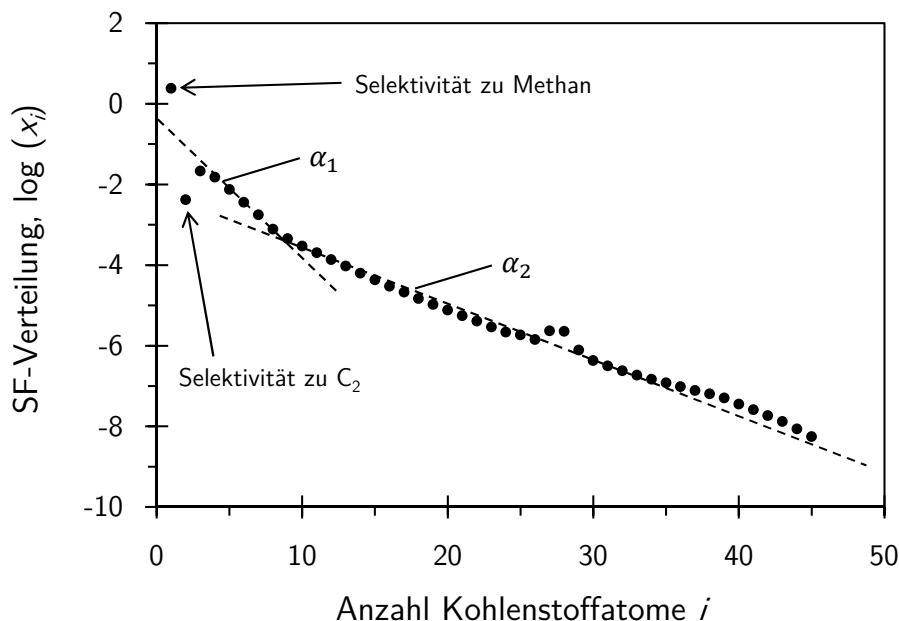


Abb. 2.4: Typische SF-Verteilung der kobaltkatalysierten FT-Synthese: Halblogarithmische Auftragung der molaren Anteile x_i gegenüber ihrer C-zahl i .

1. Methanselektivität

Methan findet sich in der Regel immer im Produktgas der FTS; dabei ist im Allgemeinen der Methangehalt, der im Prozess entsteht, größer, als dies nach der Schulz-Flory-Verteilung zu erwarten ist (siehe Abb. 2.4). Unter technischen Bedingungen (Verwendung von Katalysatorpartikel im Millimetermaßstab) sind insbesondere Stofftransportlimitierungsprozesse (Hemmung der Reaktion durch Porendiffusion) für die erhöhte Methanselektivität verantwortlich. Da in technischen Reaktoren eine Diffusionslimitierung vorherrscht, bilden sich

in den Poren Konzentrationsgradienten aus, die schließlich zu einer starken Verarmung an CO (FTS limitierende Komponente) im Zentrum des Katalysatorpartikels führen. Auf der anderen Seite nimmt die Konzentration an Wasserstoff im Partikel weitaus weniger ab, wodurch sich im Kern des Katalysators das lokale H₂-zu-CO-Verhältnis erhöht; diese Veränderung führt zu einer Erhöhung der Kettenabbruchwahrscheinlichkeit (α -Wert nimmt ab) und damit zur verstärkten Bildung von Methan und anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (siehe Abb. 2.10). In großtechnischen Fischer-Tropsch-Anlagen können auch Hot Spots im Reaktor ein weiterer Grund für eine erhöhte Methanselektivität und damit für eine geringere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit sein. Für einen isothermen Laborreaktor können unter intrinsischen Reaktionsbedingungen diese Ursachen jedoch ausgeschlossen werden. Die erhöhte Methanselektivität ist hier auf die Gegenwart von aktiven Phasen zurückzuführen, die die Bildung von CH₄ katalysieren [44], sowie auf die größere Mobilität der Methanvorläuferspezies auf der FTS-Katalysatoroberfläche.

2. Selektivität zu den C₂-Kohlenwasserstoffen

Im Gegensatz zur Methanbildung fällt die Selektivität zu den C₂-Kohlenwasserstoffen meist geringer aus als dies von der Schulz-Flory-Verteilung vorhergesagt wird (siehe Abb. 2.4). Außerdem zeigt auch das Ethan-zu-Ethen-Verhältnis einen größeren Wert als die entsprechenden Werte der Alkan-zu-Alken-Verhältnisse der längerkettigen Kohlenwasserstoffe. In der Literatur wird dies mit der starken Neigung des Ethens zu Sekundärreaktionen erklärt: (i) Einbau von Ethen in Kohlenwasserstoffketten, (ii) schnelle Readsorption, (iii) Hydrogenolyse und (iv) Hydrierung zu Ethan [32]. Eine weitere Erklärung ist die doppelt so große Kettenwachstumswahrscheinlichkeit einer Oberflächenspezies der Form M-CH₂-CH₂-M (M: aktives Zentrum) im Vergleich zu den Spezies, die nur an ein aktives Metallzentrum gebunden sind (CH₃-CH₂-M) [43]; diese an zwei Metallzentren gebundenen Spezies werden für die zu Beginn des Kettenwachstums gebildeten Ethylen-Einheiten angenommen.

3. Zwei verschiedene Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten

Bei der eisen- und auch der kobaltkatalysierten Tieftemperatur-FT-Synthese findet man innerhalb der Produktverteilung oftmals zwei verschiedene Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten (α -Werte). Die Modellierung der Stoffmengenanteile erfolgt über nicht-lineare Regression. Der erste α -Wert (α_1) gibt die C-Zahlverteilung für $i < 8$ (C₈) wieder, während der zweite α -Wert (α_2) die Verteilung der Kohlenwasserstoffe für $i > 12$ (C₁₂) abbildet. Zwischen beiden α -Werten existiert ein Übergangsbereich mit einer kritischen C-Zahl ξ (graphisch bestimmt), bei welcher ein Umbruch zwischen den Verteilungsfunktionen α_1 und α_2 stattfindet. Der Koeffizient Z steht dabei für die Stoffmengenanteile i mit der C-Zahl n die mit der Wahrscheinlichkeit α_1 an den jeweiligen aktiven Zentren gebildet werden. Die genaue Berechnung von Z leitet sich aus [45] und [46] her. Die Stoffmengenanteile der bimodalen Verteilungsfunktion berechnen sich wie folgt:

$$x_i = Z(1 - \alpha_1)\alpha_1^{n-1} + (1 - Z)(1 - \alpha_2)\alpha_2^{n-1} \quad (2.6)$$

$$Z = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_1 \xi^{-1}}{\alpha_2} \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2}} \quad (2.7)$$

Als Ursachen für die zwei ausgeprägten α -Werte werden zum einen aktive Zentren [32], die unterschiedliche Kettenabbruchsmechanismen [47] besitzen, angenommen und zum anderen Sekundärreaktionen auf der Oberfläche wie Hydrierung, Readsorption, Hydrogenolyse und Isomerisierung angesehen [48]. Mit steigender C-Zahl wird ein zunehmendes Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis beobachtet, da die Affinität der Alkene zu Sekundärreaktionen stark von der Kettenlänge abhängt; des Weiteren wird auch bei einer Erhöhung der Verweilzeit eine Zunahme des P/O-Verhältnisses festgestellt. *Kuipers et al.* vermuten, dass die von der Kettenlänge des Alkens abhängigen Sekundärreaktionen von der Physisorptionsenthalpie der Olefine auf der Katalysatoroberfläche, der Löslichkeit der bereits desorbierten Alkene in den flüssigen Reaktionsprodukten abhängt; weiterhin nehmen sie an, dass die Sekundärreaktionen von der Diffusion dieser Alkene in den mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Poren und von der Verdampfungsrate auf der externen Katalysatoroberfläche (Gas-Flüssig-Phasengrenze) beeinflusst werden [48].

2.2 Fischer-Tropsch-Synthese – Katalysatoren

Als Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese sind insbesondere die Übergangsmetalle der VIII. Nebengruppe Nickel, Ruthenium, Kobalt und Eisen von Interesse [11, 32, 44, 49]. Nickelkatalysatoren erzeugen jedoch hauptsächlich Methan und sind daher für die FT-Synthese ungeeignet [44]. Im Gegensatz dazu ist zwar Ruthenium sehr aktiv, dem steht aber andererseits eine geringe Verfügbarkeit (22t pro Jahr) und ein hoher Preis (30.000mal teurer als Eisen) entgegen [32]. Bei hohen Betriebsdrücken ($p_{ges} > 100 \text{ bar}$) und niedrigen Temperaturen ($T < 150^\circ \text{C}$) weisen Rutheniumkatalysatoren hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten auf (selektive Erzeugung von Wachsen); allerdings entsteht bei geringen Drücken und höheren Temperaturen fast ausschließlich Methan. Zusammenfassend steht der industriellen Anwendung von Ru-Katalysatoren der hohe Preis, die extremen Betriebsdrücke und nicht zuletzt die geringe Verfügbarkeit (globale Reserven reichen nicht aus, um einen einzigen modernen großtechnischen Festbettreaktor zu betreiben) im Wege; Ruthenium ist daher bis heute aus industrieller Sicht uninteressant. Somit kommen für den großtechnischen Einsatz bisher nur Eisen- und Kobaltkatalysatoren in Frage. Auch wenn in dieser Arbeit nur Kobaltkatalysatoren untersucht wurden, soll aufgrund der Bedeutung der Eisenkatalysatoren für die FTS näher auf sie eingegangen werden.

Eisenkatalysatoren

Eisenbasierte Katalysatoren werden im Allgemeinen in Fällungs- und Schmelzkatalysatoren unterteilt; die Gruppe der Sinterkatalysatoren mit Oberflächen von 70 bis 100 m² g⁻¹ soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, doch finden diese aktuell keine industrielle Anwendung [50]. Bei

der Tieftemperatursynthese in Rohrbündel- und Blasensäulenreaktoren werden ausschließlich Fällungskatalysatoren mit Oberflächen von bis zu $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eingesetzt [9, 15, 51, 52]. Schmelzkatalysatoren besitzen dagegen sehr viel geringere Oberflächen ($1 - 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und werden in Wirbelschichtreaktoren in der Hochtemperatursynthese verwendet [11].

Die Eisenkatalysatoren weisen im Betrieb eine Aktivierungsphase, die sogenannte „Formierung“, auf, in der Eisencarbide gebildet werden [53–58]; daher werden diese Fe-Carbidphasen als die eigentlich aktiven Katalysatorphasen angesehen. Da CO auf dem Katalysator einer dissoziativen Adsorption unterliegt, wird auf der Oberfläche Kohlenstoff abgeschieden; dabei ist die Carbidisierungsrate schneller als die FTS-Produktbildungsrate, weshalb Kohlenwasserstoffe erst nach der Formierung der Eisencarbide entstehen [53]. Eisen ist zudem sehr WGS-aktiv; diese eigentlich unerwünschte Aktivität ist auf die Gegenwart von Magnetit Fe_3O_4 im Katalysatorbetrieb zurückzuführen [26, 27, 59]. Andererseits lassen sich dadurch kohlendioxidreiche bzw. wasserstoffarme Synthesegase für die FTS nutzen [54, 60, 61]. In der LTFTS besitzen Eisenkatalysatoren aber auch einige nachteilige Eigenschaften; so weisen sie eine deutliche Desaktivierung in Folge des bei der Synthese gebildeten Produktwassers auf [62], das zur Bildung inaktiver oxidischer Phasen führt; weiterhin spielen auch die Verkokung, die Sinterung und nicht zuletzt die Vergiftung des Katalysators durch schwefelhaltige Komponenten im Feedgas für die Desaktivierung eine wichtige Rolle [53]. In technischen Reaktoren muss daher ein Austausch der Eisenkatalysatoren nach einer Standzeit von maximal sechs Monaten durchgeführt werden.

Kobaltkatalysatoren

Kobalt, das zwar 200mal teurer als Eisen ist, weist eine sehr viel höhere Oxidationsbeständigkeit gegen Wasser auf und erlaubt Standzeiten von bis zu fünf Jahren [7, 10]. Außerdem ist Kobalt im Vergleich zu Eisen bereits bei niedrigen Temperaturen sehr aktiv und dient zur hochselektiven Erzeugung von Wachsen ($\alpha > 0,9$); die Wassergas-Shiftreaktion wird nur in sehr geringem Maße beobachtet ($S_{\text{CO}_2} \approx 1\%$). Da Kobaltkatalysatoren mit steigender Temperatur verstärkt zur CH_4 -Bildung neigen, werden sie nur für die LTFTS eingesetzt [9]. Technische Kobaltkatalysatoren enthalten einen Massenanteil an Kobalt von 15 bis 30 Gew.-%, das auf einem oxidischen Trägermaterial abgeschieden wird. Es hat sich gezeigt, dass die Aktivität und die Selektivität von der Dispersion und damit der Kristallitgröße abhängen [63]. Befindet sich die Kristallitgröße zwischen 6 und 8 nm, liegt eine proportionale Abhängigkeit zwischen der Anzahl aktiver Zentren und der Aktivität vor; kleinere Kristallite besitzen hingegen eine verringerte Aktivität [64–66]. Auch die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen erhöht sich mit der Zunahme der aktiven Zentren, da die Wahrscheinlichkeit für die Readsorption von α -Olefinen wächst [67]. Im Gegensatz zu Eisen wird für Kobalt metallisches Kobalt als aktive Phase betrachtet [68], und eine Phasenänderung findet durch die Beaufschlagung mit Synthesegas nicht statt [69]. Für die Aktivität und damit eine hohe Dispersion der katalytisch aktiven Zentren ist die Katalysatorherstellung entscheidend; hierzu zählen vor allem die Beschichtungs-, Kalzinierungs- und Reduktionsmethoden. Für die Beschichtung hat sich die Nassimprägnierung mittels Kapillarintrusion eines gelösten Metallsalzes (Kobaltnitrat, Kobaltacetat) bewährt [70, 71]; die Kalzinierung mit Luft, bei der das Co-Salz in Kobaltoxid (Co_3O_4) überführt wird (unter Verlust von NO_x , H_2O und CO_2), findet üblicherweise bei Temperaturen von 300 bis 400 °C in einem Festbett oder einer

Wirbelschicht statt [72, 73]; die Aktivierung wird in einem H_2 -Strom bei Temperaturen zwischen 200 und maximal 450 °C durchgeführt [68, 74]. Die Reduktion von Co_3O_4 läuft in 2 Schritten ab (Schritt 1: Co_3O_4 zu CoO , Schritt 2: CoO zu Co), wobei ein hoher Reduktionsgrad für eine hohe Aktivität entscheidend ist [69]. Die Trägersysteme und Promotoren beeinflussen ebenfalls die Leistungsfähigkeit des Katalysators; daher sind sie wichtige Parameter, die bei der Katalysatorentwicklung zum Tragen kommen. Nachfolgend wird daher der Einfluss der Trägermaterialien und der Promotoren auf die Aktivität und Selektivität näher erläutert.

2.2.1 Kobaltkatalysatoren – Trägersysteme

Typische kommerzielle Trägermaterialien für FTS-Katalysatoren sind Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 [11, 75, 76]. Diese oxidischen Träger sind in der FTS inaktiv, thermisch stabil und besitzen mit 100 bis 200 $m^2 g^{-1}$ große Oberflächen [11]. Al_2O_3 -geträgerte Kobaltkatalysatoren müssen bei höheren Temperaturen reduziert werden, da die vergleichsweise kleinen Kobaltkristallite mit dem Träger stärker wechselwirken und vom Al_2O_3 stabilisiert werden; allerdings ist die Dispersion von elementarem Kobalt nach der vollständigen Reduktion im Vergleich zu SiO_2 und TiO_2 auf Aluminiumoxid höher. Die Aktivität des Katalysators ist daher vom Trägermaterial abhängig; die Anzahl der katalytisch aktiven Kobaltzentren auf der Trägeroberfläche nimmt in der Reihenfolge $Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2$ ab [76].

Nanokohlenstoff ist ein weiteres Trägermaterial, dem in der jüngeren Vergangenheit ein großes Potential als neuartiges Trägersystem zugesprochen wurde [42, 77–82]. Da Nanokohlenstoff eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt ($3000 W m^{-1} K^{-1}$), erhoffte man sich eine verbesserte radiale Wärmeleitfähigkeit in der Katalysatorschüttung und damit verbesserte isotherme Betriebsbedingungen; hierdurch, so die Annahme, würde sich die Diffusionslimitierung verringern und die Bildung von Hot Spots erheblich erschwert werden; eine bessere Nutzung des Katalysators, ein verringerte Methanisierung und längere Standzeiten wären die Folge. Zusätzlich wurde vermutet, dass die mikro- und makroporöse Struktur der Nanokohlenstoffmaterialien die Diffusion der Reaktanden zu den katalytisch aktiven Zentren im Partikel fördert und sich die Porendiffusion auf die FTS-Reaktionen weniger hemmend auswirkt. Allerdings fanden weder *Rose* noch *Thiessen* eine gesteigerte Aktivität und Selektivität von auf nanokohlenstoff-geträgerten Kobaltkatalysatoren. Auch die radiale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung zeigt keinen wirklichen Unterschied zu konventionell geträgerten Kobaltkatalysatoren. Zudem sind Nanokohlenstoffmaterialien für den industriellen Einsatz nicht geeignet, weil die geringere Dichte der katalytisch aktiven Komponente bezogen auf das Reaktorvolumen zu einer ebenfalls geringeren Produktivität führt [79].

Weitere Trägersysteme wie Siliziumcarbid (SiC) [83, 84], Aktivkohle (AC) [85, 86], Bentonit [87] oder Zeolithe [88–90] für die shape-selektive Synthese sind ebenfalls Gegenstand der FTS-Forschung.

2.2.2 Kobaltkatalysatoren – Promotoren

Promotoren dienen dazu, die Leistungsfähigkeit des Katalysators (Aktivität und Selektivität) zu steigern; sie erfüllen dabei verschiedene Aufgaben. Man kennt in der FT-Synthese **Struktur-**

(Vergrößerung und Stabilisierung der aktiven Katalysatoroberfläche) und **Reduktionspromotoren** (Erhöhung des Reduktionspotentials); des Weiteren gibt es **synergetisch wirkende Promotoren**, die die WGS-Aktivität, Hydrierung und Dehydrierung adsorbierter Spezies sowie die Anlagerung bzw. Wechselwirkung des Katalysators mit Koks und die Adsorption von Katalysatorgiften wie H_2S beeinflussen; außerdem sind in der FT-Synthese **elektronische Promotoren** bekannt, die die lokale Elektronendichte auf der Katalysatoroberfläche verändern und die Adsorptionsneigung der Reaktanden beeinflussen. Die Liste der Elemente, die in der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese als Promotoren eingesetzt werden ist lang und beinhaltet die Elemente: B, Mg, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Re, Ir, Pt, Ce, Gd und Th [75]. Ein Überblick über den Einfluss der in Literatur aufgeführten promotierenden Elemente auf die Aktivität, Selektivität und Stabilität für die kobaltkatalysierte FTS ist in Tab. 2.1 aufgeführt.

Tab. 2.1: Übersicht über die jeweiligen Auswirkungen verschiedener Elemente als Promotoren bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese [75].

Promotorart	Einflüsse auf den Katalysator				Elemente
	Wirkungsweise	Aktivität	Selektivität	Stabilität	
Strukturpromotor	Trägerstabilisierung	+		+	Mg, Si, Zr, Nb, Rh, La, Ta, Re, Pt
	Kobaltanhaftung	+		+	B, Mg, Zr
	Kobaltdispersion	+		+	Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ce, Re, Ir, Pt, Th
elektronische Promotoren	Anhaftung auf Co	+	+	+	B, Mg, K, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Mo, La, Ce, Gd, Th
	Legierung	+	+	+	Ni, Cu, Ru, Pd, Ir, Pt, Re
synergetische Promotoren	Wasser-Gas Shiftaktivität	+	+		B, Mn, Cu, Ce
	Hydrierung/Dehydrierung		+		CrO_x , Pt
	Koksabbrand			+	Ni, Zr, Gd
	H_2S Adsorption			+	B, Mn, Zn, Zr, Mo

Die Aufgabe der Edelmetalle Ru, Re, Pt und Pd ist sehr gut erforscht und ihre Wirkung als **Reduktions- und Strukturpromotoren** gilt als erwiesen [66, 75]; die Edelmetalle beschleunigen die Reduktion von CoO zu metallischem Kobalt und erlauben geringere Reduktionstemperaturen [91–98]; sowohl Ru und Re als auch Pt und Pd werden im Vergleich zu Kobalt bereits bei niedrige-

ren Temperaturen zum Metall reduziert und beschleunigen anschließend die Reduktion von CoO, da sie die Adsorption und Dissoziation von Wasserstoff erhöhen [75, 98]; des Weiteren führen die Edelmetalle zu einer Verbesserung der Katalysatorstabilität, indem sie die Kobalt-Träger-Wechselwirkungen abschwächen und dadurch die Bildung von Kobaltaluminaten (bei Al_2O_3) und Kobaltsilikaten (bei SiO_2) reduzieren [75, 99, 100]; die Edelmetall-Dotierung der Katalysatoren steigert die Dispersion des katalytisch aktiven Kobalts (mehr aktive Zentren) und damit die Aktivität. Mangan (Mn) ist ein weiteres als Promotor eingesetztes Metall; es fungiert als elektronischer Promotor und beeinflusst die lokale Elektronendichte auf der Katalysatoroberfläche. Mangan-promotierte Katalysatoren erhöhen nachweislich die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α sowie die Olefinselektivität. Eine detaillierte Beschreibung der hier genannten Promotoren und ihrer Wirkungsweise findet man sowohl bei *Morales* und *Weckhuysen* als auch bei *Diehl* und *Khodakov* [66, 75].

2.2.3 Kobaltkatalysatoren – Desaktivierung

Die Ursachen für die Desaktivierung von Kobaltkatalysatoren sind: Reoxidation durch Wasser (Produkt der FTS), Vergiftung durch schwefelhaltige Verbindungen, Sinterung, Verkokung, Carbidsierung und Abrieb (Abrasion und Erosion) [101].

Als Hauptursache für die Desaktivierung von Kobaltkatalysatoren wird die **Oxidation** durch Wasser, das bei der FT-Synthese als Koppelprodukt anfällt, angesehen [101–113]. Der Grad der Desaktivierung hängt dabei vom H_2O -Anteil und der Größe der Kobaltkristallite ab. Die Zugabe von Wasser im Bereich zwischen 20 und 28 % am Synthesegasgemisch führt zu einer irreversiblen Desaktivierung im Betrieb; mit abnehmendem Wasserstoffpartialdruck oder, anders gesagt, mit einem größeren Verhältnis aus H_2O zu H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$) nimmt die Desaktivierung zu; die Desaktivierung (Oxidationsrate) wird zudem mit steigender Temperatur erhöht [112, 113]. Die Desaktivierung ist allerdings reversibel, wenn der Wasseranteil unter 20 % liegt. Wird der Katalysator im Synthesebetrieb ausschließlich mit Wasserstoff beaufschlagt, so kann der Katalysator regeneriert und seine Ausgangsaktivität wieder hergestellt werden [102, 103]. Des Weiteren nennt die Literatur Beispiele, in denen die Größe der Kobaltkristallite eine entscheidende Rolle bei der Desaktivierung spielt [101, 110, 111, 114]; so zeigt Kobalt nach Angaben der Autoren eine starke Neigung zur Oxidation von Kobaltkristalliten $< 6 \text{ nm}$, die unter Synthesebedingungen gegenüber einer Oxidation instabil sind; thermodynamische Berechnungen unterstützen diesen experimentellen Befund und zeigen, dass unter typischen FTS-Bedingungen ($p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 1,5$, entsprechend 75 % Umsatz) Kobaltkristallite mit Durchmessern kleiner als $4,4 \text{ nm}$ instabil sind [114].

Ebenso beeinflusst die Wahl des Promotors sowie des Trägermaterials die Desaktivierung, weil sich beide Parameter auf die Dispersion und damit die Partikelgröße der Kobaltkristallite auswirken; edelmetall-promotierte Katalysatoren (Re, Ru, Pt) desaktivieren also schneller, da diese Metalle im Vergleich zu nicht-edelmetall-promotierten Katalysatoren zu einer höheren Dispersion ($>$ Aktivität) und kleineren Kobaltkristalliten führen [104–106]. Es wird sogar vermutet, dass Platin auch die Oxidation größerer Kobaltkristallite ($12 - 30 \text{ nm}$) beschleunigt [113]. Die nicht oxidierten Edelmetalle führen zu einer erhöhten Dissoziation von Sauerstoffmolekülen auf der Katalysatoroberfläche und versorgen somit auch große Kobaltkristallite mit atomarem Sauerstoff.

Wie bereits erwähnt, nimmt auch der Katalysatorträger direkt Einfluss auf das Desaktivierungsverhalten, da der Träger ebenfalls die Dispersion und die Partikelgröße des Kobalts modifiziert; so nimmt die Desaktivierung der wichtigsten kommerziellen Trägermaterialien in der Reihenfolge $\text{TiO}_2 < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ zu; diese Reihenfolge korreliert mit der Abnahme der durchschnittlichen Partikelgröße und macht sie somit verständlich [107–109, 111]. Vor allem auf Al_2O_3 -geträgerten Katalysatoren kommt es zu einer Veränderung der Kobaltstruktur aufgrund der Bildung von Kobaltaluminaten (Träger-Metall-Komplex) [106].

Sinterung, wie sie durch Migration von atomarem Kobalt und Kobaltkristalliten (Koaleszenz) auf der Trägeroberfläche des Katalysators stattfindet, ist ein thermodynamisch getriebener Prozess und führt zu einer Verkleinerung der aktiven Katalysatoroberfläche [101]. Die Beweglichkeit der Kristallite wird signifikant von den Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger beeinflusst; stark wechselwirkende Materialien wie Al_2O_3 verlangsamen dabei die Wanderung der Kristallite auf der Oberfläche. Sinterprozesse führen im Synthesebetrieb zu einer irreversiblen Schädigung und werden durch erhöhte Temperaturen und steigende H_2O -Partialdrücke noch beschleunigt [101, 103, 115]. Aufgrund der starken Wärmeentwicklung in der Fischer-Tropsch-Synthese muss im Festbett stets auf eine hohe Wärmeabfuhr geachtet werden, um Hot Spots zu vermeiden und um weitgehend isotherme Reaktionsbedingungen zu gewährleisten.

Die **Vergiftung** des Katalysators erfolgt durch Schwefel in Form der anorganischen Trägerkomponente H_2S , der trotz aufwändiger Aufbereitungsschritte aus industriellen Synthesegasen (erzeugt aus Biomasse oder Kohle) nicht vollständig entfernt werden kann, und hat eine irreversible Desaktivierung zur Folge. Da Schwefel sehr stark auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, führt dies primär zu einer räumlichen Absperrung der katalytisch aktiven Zentren [116]; bei $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ist bekannt, dass ein Schwefelatom mehr als zwei Kobaltatome auf der Oberfläche vergiftet [101]. Der Schwefelgehalt im Synthesegas sollte daher unter einem Wert von $0,02 \text{ mg m}^{-3}$ ($\approx 0,014 \text{ ppm}$) liegen [9].

Die Fischer-Tropsch-Synthese gilt im Gegensatz zu anderen Reaktionen als relativ unempfindlich gegenüber einer **Verkokung** [101]. Die Bildung von Koks ist nur schwer möglich, da in der Gegenwart von Wasserstoff und der Hydrierfunktion des Katalysators auf der Oberfläche vorhandene Koksvorläufer schnell in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Die Desaktivierung des Katalysators beruht daher auf der Entstehung von inaktiven Koksspezies wie z.B. polymerem oder graphit-ähnlichem Kohlenstoff, die die katalytisch aktiven Zentren blockieren (Verstopfung kleiner Poren, Akkumulation auf der Katalysatoroberfläche). Verschiedene Studien belegen, dass die Koksbildung durch Edelmetallpromotoren (z.B. Ru) unterdrückt wird [117, 118].

Die **Carbidisierung** (Bildung von Co_2C) spielt im Falle der Kobaltkatalysatoren nur eine untergeordnete Rolle, da sie als reversibel betrachtet wird [101].

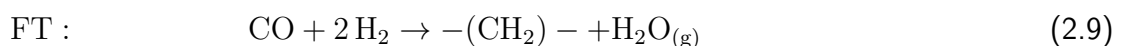
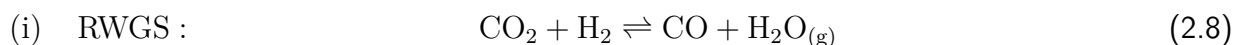
Abrieb, der ebenfalls zu einem Aktivitätsverlust führt, tritt verstärkt in zirkulierenden Wirbelschichten auf und kann aber bei der kobaltkatalysierten Tieftemperatursynthese im Festbettreaktor vernachlässigt werden [101].

2.3 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese – Einfluss von H_2O

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 näher erläutert, führt die Zugabe von Wasseranteilen oberhalb von 20 % im Synthesegas zu irreversiblen Aktivitätsverlusten durch die Oxidation der katalytisch aktiven Metallzentren; der Zusatz kleinerer Wassermengen kann andererseits sowohl die Aktivität als auch die Selektivität positiv beeinflussen. Der Effekt, den das Wasser auf die Reaktionsrate der CO-Umsetzung ausübt, ist stark abhängig vom verwendeten Träger; SiO_2 [102, 104] und TiO_2 [67, 102–104, 119, 120] erhöhen laut Literatur die Reaktionsrate für CO. Al_2O_3 wird ein positiver wie negativer Effekt bescheinigt, wobei der negative Einfluss auf die Reaktionsrate überwiegt [102]. Des Weiteren senkt die moderate Zugabe von H_2O die Methanselektivität und erhöht gleichzeitig die Selektivität zu den langkettigen Kohlenwasserstoffen [23, 102–104, 111]; dieses Verhalten wird damit erklärt, dass H_2O die Dissoziationsbarriere für CO herabsetzt und in der Folge mehr aktivierter Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche zur Verfügung steht, was zur vermehrten Bildung der langkettigen Kohlenwasserstoffe führt [103, 104]. Die Zugabe von Wasser führt aufgrund der geringfügig vorhandenen WGS-Aktivität des Kobalts zu einer leicht erhöhten Selektivität zu CO_2 [102, 107]. Ferner wurde auch eine Abnahme des Paraffin-zu-Olefin-Verhältnisses beobachtet, da Wasser und Olefine um freie Adsorptionsplätze konkurrieren; diese kompetitive Readsorption wird von H_2O gleichsam gewonnen und damit wird eine Sekundärhydrierung der Alkene gehemmt [103, 104].

2.4 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese – Einfluss von CO_2

Da die industrielle Produktion von Synthesegas aus verschiedenen Kohlenstoffquellen (Kohle, Biomasse, CO_2 (PTL)) erfolgt, kann es einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Kohlendioxid enthalten. Das im Synthesegas enthaltene CO_2 sollte daher auch auf die Erzeugung synthetischer Kraftstoffe über das Fischer-Tropsch-Verfahren einen Einfluss haben. Unter Fischer-Tropsch-Bedingungen kann die Umsetzung von Kohlendioxid auf zwei verschiedenen Reaktionswegen ablaufen: (i) die indirekte CO_2 -Hydrierung über die RWGS-Reaktion und die nachfolgende CO-Hydrierung (Gl. (2.8) und Gl. (2.9)) und (ii) die direkte Hydrierung (DH) von CO_2 zu Kohlenwasserstoffen (Gl. (2.10)).





Da Eisenkatalysatoren eine hohe WGS-Aktivität besitzen, wird hier CO_2 indirekt in Kohlenwasserstoffe umgewandelt (Gl. (2.8) und Gl. (2.9)) [121]; dies ist der vorrangige Weg, wie CO_2 mit eisenbasierten Katalysatoren umgesetzt wird; der Einfluss von Kohlendioxid bei der eisenkatalysierten FTS gilt daher als weitgehend bekannt [8, 60, 61, 121–131].

Im Falle von Kobaltkatalysatoren wird für die Hydrierung von Kohlendioxid ein anderer Mechanismus vermutet. Da Kobalt fast keine WGS-Aktivität zeigt, wird die direkte Hydrierung von CO_2 als wahrscheinlichster Umwandlungsweg angesehen [121], wobei angenommen wird, dass die Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über unterschiedliche Reaktionswege verläuft [132]. Forschergruppen haben gezeigt, dass Kohlendioxid aus CO_2 -haltigem Synthesegas (verschiedene Mischungen aus H_2 , CO und CO_2) unter FTS-Bedingungen umgesetzt wird [132–134]; es konnte auch beobachtet werden, dass sich CO_2 bis zu einem Anteil von 50 % der kohlenstoffhaltigen Einsatzgase ($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO}) < 0,5$) inert verhält [135]; des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass CO_2 nicht umgewandelt wird, solange CO im Synthesegas vorhanden ist [23, 128, 136]; als Ursache wird die stärkere Adsorption von CO im Vergleich zu CO_2 auf dem aktiven Metall Kobalt angeführt. Die Umsetzung von Kohlendioxid kann und sollte als Methanisierung aufgefasst werden [121]. Demnach bildet sich bei der Verwendung von CO -freiem Synthesegas (H_2/CO_2) mit Selektivitäten von bis zu 95 % hauptsächlich Methan und Spuren an C_2 bis C_4 , was direkt auf das Verhältnis von C zu H auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden kann [23, 60, 128, 137, 138]. Des Weiteren wurde bei einer Erhöhung des Anteils an Kohlendioxid am Synthesegas (Mischungen aus H_2 , CO und CO_2) eine Verschiebung der Selektivitäten zu kurzkettigeren Kohlenwasserstoffen und v.a. zu mehr Methan dokumentiert [138]. Eine Desaktivierung auf Grund von CO_2 wurde nicht festgestellt [139].

2.5 Ansätze zur Beschreibung der intrinsischen Kinetik der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese

Für die reaktionskinetische Beschreibung der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese werden sowohl Potenzansätze (siehe Gl. (4.12)) [32, 140–142] als auch Langmuir-Hinshelwood-Ansätze (siehe Gl. (4.19)) [23, 29, 32, 142–148] herangezogen.

Potenzansätze bieten den Vorteil, dass sich mit ihrer Hilfe ganze Reaktionsnetzwerke beschreiben lassen; allerdings muss dabei beachtet werden, dass dieser mathematischen Methode kein Reaktionsmechanismus zu Grunde liegt, da die Reaktionsrate für die Umsetzung von CO formal nicht auf den Wert Null absinken kann. Zudem sind hier die Reaktionsordnungen für H_2 stets positiv und entsprechend für CO negativ, weil Kohlenmonoxid sehr viel stärker auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert als Wasserstoff und aktive Kobaltzentren dabei blockiert [140, 141].

Da es sich bei der FTS um ein heterogen-katalysiertes Verfahren handelt, ist davon auszugehen, dass die gasförmigen (bzw. im Wachs gelösten) Reaktanden zunächst auf der Oberfläche des Katalysators adsorbieren, bevor sie im Anschluss daran an den katalytisch aktiven Zentren umgesetzt werden. Daher werden für die Beschreibung der intrinsischen Kinetik der FTS mehrheitlich Langmuir-Hinshelwood-Ansätze verwendet. Aufgrund der Vielfalt der gebildeten Oberflächenspezies ist es nicht verwunderlich, dass die Frage noch nicht abschließend geklärt ist, welche Reaktion zwischen zwei der adsorbierten Spezies (bimolekulare Reaktion) den geschwindigkeitslimitierenden Schritt innerhalb des Kettenwachstums darstellt; die überwiegende Anzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema geben jedoch die Bildung des Kohlenstoff-Monomers (aktive Carbidspezies, siehe Abb. 2.2) als limitierenden Schritt an. Die Ansätze unterscheiden sich dann in ihren Annahmen zur Adsorption der Reaktanden und der Reaktionen, die zur Entstehung des Monomers auf der Katalysatoroberfläche führen. Da Kobalt- im Vergleich zu Eisenkatalysatoren nur eine sehr geringe WGS-Aktivität besitzen, kann der Einfluss der CO_2 -Bildung auf die Reaktionskinetik vernachlässigt werden; des Weiteren zeigt auch das bei der Reaktion als Koppelprodukt gebildete Wasser keine inhibierende Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Einfluss der Komponente H_2O bräucht deshalb im reaktionskinetischen Ansatz nicht berücksichtigt zu werden. Unter der Voraussetzung, dass eine bimolekulare Reaktion (quadratischer Nenner) auf der Oberfläche abläuft, sind mechanistische Überlegungen (Carbidmechanismus, Enolmechanismus) für die Entwicklung kinetischer Modelle angestellt worden [29, 144, 149]; die verschiedenen Modelle ergeben sich dann aus der Annahme des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts. Ein in der Literatur sehr häufig anzutreffendes einfaches Modell wurde von Yates und Satterfield entwickelt [12, 21, 23, 145, 148]. Die Autoren unterstellen in ihrem Modell eine dissoziative Adsorption von Kohlenmonoxid und vernachlässigen die inhibierende Wirkung der Wasserstoffadsorption im Hemmterm (Nenner) (siehe Gl. (2.11)).

$$r_{\text{CO}} = \frac{k(T) \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2}}{(1 + K(T) \cdot c_{\text{CO}})^2} \quad (2.11)$$

Neben einer bimolekularen Reaktion auf der Oberfläche lässt sich das Geschehen auf dem Katalysator auch über eine trimolekulare Reaktion beschreiben; Rautavuoma und van der Baan haben hierfür ein kinetisches Modell entwickelt, dass eine solche Reaktion zwischen einer Oberflächen-carbidspezies und zwei adsorbierten Wasserstoffatomen beschreibt (siehe Gl. (2.12)) [147]. Auch hier wurde die Adsorption von H_2 vernachlässigt, da sie im Vergleich zur deutlich stärkeren CO -Adsorption keine Rolle spielt; die Validierung des Modells erfolgte anhand von Messdaten unter atmosphärischen Bedingungen.

$$r_{\text{CO}} = \frac{k(T) \cdot c_{\text{CO}}^{0,5} \cdot c_{\text{H}_2}}{(1 + K(T) \cdot c_{\text{CO}}^{0,5})^3} \quad (2.12)$$

2.6 Beschreibung der effektiven Kinetik der heterogen-katalysierten Fischer-Tropsch-Synthese

2.6.1 Einflüsse auf die effektive Kinetik heterogen-katalysierter Reaktionen – Stofftransportlimitierungen

Die großtechnische kobaltkatalysierte FTS wird häufig in Festbettreaktoren durchgeführt; um einem zu hohen Druckverlust entgegenzuwirken, müssen daher Katalysatorpartikel zwischen 1 und 3 mm eingesetzt werden. Da es sich hier um ein dreiphasiges Reaktionssystem handelt, sind Stoff- und Wärmetransporteinflüsse zu berücksichtigen. Um die mikro- und makrokinetischen Vorgänge in heterogen-katalysierten dreiphasigen Systemen zu verdeutlichen, sind in Abb. 2.5 die wichtigsten Prozessschritte dargestellt und werden im Folgenden benannt zusammengefasst.

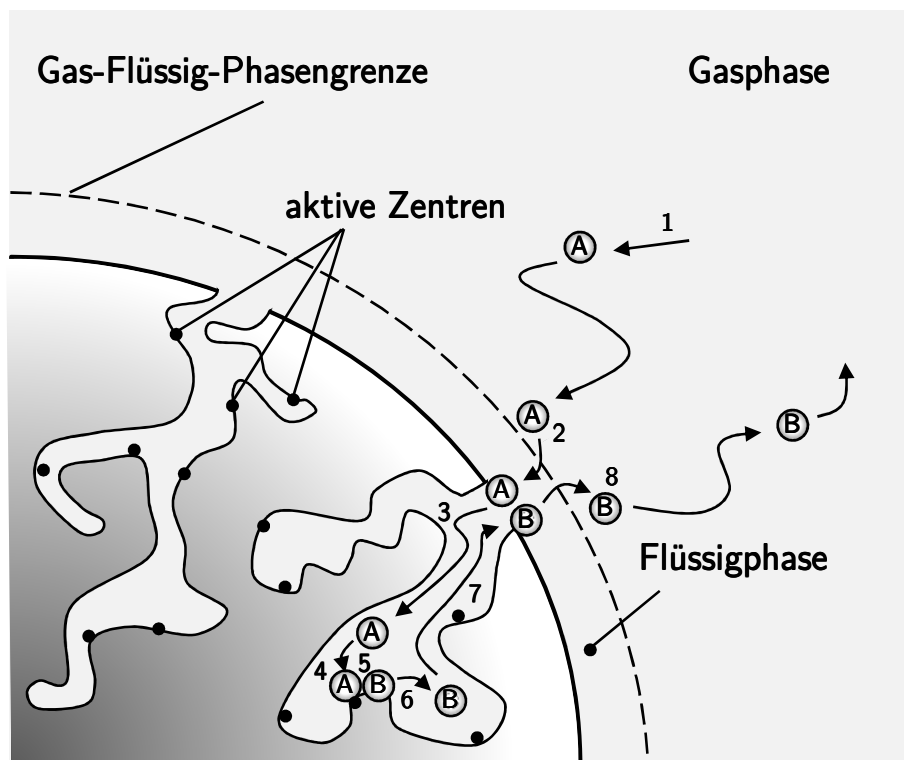


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der acht Prozessschritte bei der heterogenen dreiphasigen Katalyse für die Reaktion einer Komponente A nach B ($A \rightarrow B$).

1. Diffusion der Reaktionsgase zur Gas-Flüssig-Grenzfläche.
2. Phasenübergang in die Flüssigphase.
3. Diffusion der gelösten Gase zum Katalysatorpartikel und innerhalb der Flüssigkeit, mit der das Porensystem des Katalysators gefüllt ist, zu den katalytisch aktiven Metallzentren.

4. Adsorption der Reaktanden an die aktiven Zentren.
5. Chemische Reaktion der adsorbierten Spezies.
6. Desorption der Reaktionsprodukte.
7. Diffusion der Produkte in der Flüssigkeit, die sich im Porensystem befindet, zur äußeren Oberfläche des Katalysatorpartikels.
8. Externer Stoffübergang der Produkte in die Gasphase und anschließender Abtransport.

Die Mikrokinetik umfasst mithin die Prozessschritte der Adsorption (4), der chemischen Reaktion (5) und der Desorption (6); sie wird für die FTS am besten durch Modelle vom Langmuir-Hinshelwood-Typ beschrieben (siehe oben). Je nach Prozessbedingungen wird die chemische Reaktion durch den intrapartikulären Stofftransport (Porendiffusionshemmung) und/oder den externen Stofftransport beeinflusst bzw. limitiert. Welche Stofftransportlimitierung die effektive Kinetik maßgeblich beeinflusst, hängt stark von der Temperatur ab.

Um dies zu veranschaulichen, ist daher in Abb. 2.6 die logarithmierte effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Kinetik wird durch die scheinbare Aktivierungsenergie E_{schein} hervorgehoben, die sich mit zunehmender Temperatur von der chemischen Aktivierungsenergie E_A in Richtung der Diffusionsenergie in der Flüssigphase $E_{D,fl}$ verschiebt.

Bei niedrigen Temperaturen liegt keine Stofftransportlimitierung vor, da die chemische Reaktion in diesem Bereich deutlich langsamer ist als der diffusive Transport der Reaktanden zu den aktiven Zentren; die Eduktkonzentration jeder Komponente ist daher über das gesamte Partikel konstant. Ein Konzentrationsprung ergibt sich aufgrund der Löslichkeit der Edukte in den flüssigen Reaktionsprodukten (entsprechend dem Henry-Gesetz) an der Gas-Flüssig-Phasengrenzfläche. Die scheinbare Aktivierungsenergie fällt in diesem Bereich mit der chemischen Aktivierungsenergie zusammen.

Mit steigender Temperatur gewinnt die Reaktionsgeschwindigkeit ($\sim \exp(-E_A/RT)$) die Oberhand über die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsgase in Flüssigkeit ($\sim \exp(-E_{D,fl}/RT)$), was zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Porensystem des Partikels führt. Dabei ist E_A ($\approx 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) immer sehr viel größer als $E_{D,fl}$ ($\approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). Somit steigt die Reaktionsrate deutlich stärker mit der Temperatur als die Diffusionsrate. Im hier dargestellten Fall limitiert die Porendiffusion die Reaktionskinetik. Im Vergleich zur chemischen Reaktion ist hier die Temperaturabhängigkeit deutlich geringer, da nicht nur die Aktivierungsenergie, sondern auch die Diffusionsenergie einen Einfluss auf die scheinbare Aktivierungsenergie ausübt.

Bei extrem hohen Temperaturen verläuft die Reaktion dann so schnell, dass die Einsatzstoffe bereits an der äußeren Katalysatoroberfläche abreagieren, wodurch sich eine Grenzschicht der Dicke δ um das Partikel herum ausbildet; die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird jetzt ausschließlich durch den äußeren Stofftransport bestimmt. Die Temperatur übt hier kaum noch einen Einfluss aus, weil nur noch die Diffusion in der Gasphase eine Rolle spielt ($E_{schein} = E_{D,g} \ll E_A$). Dieser Bereich wird in der kobaltkatalysierten FTS (Tieftemperatursynthese) nicht erreicht, weshalb

der Stofftransport ausschließlich von der Porendiffusion limitiert wird. Eine interne und/oder externe Wärmetransportlimitierung kann bei der Tieftemperatursynthese ebenfalls ausgeschlossen werden.

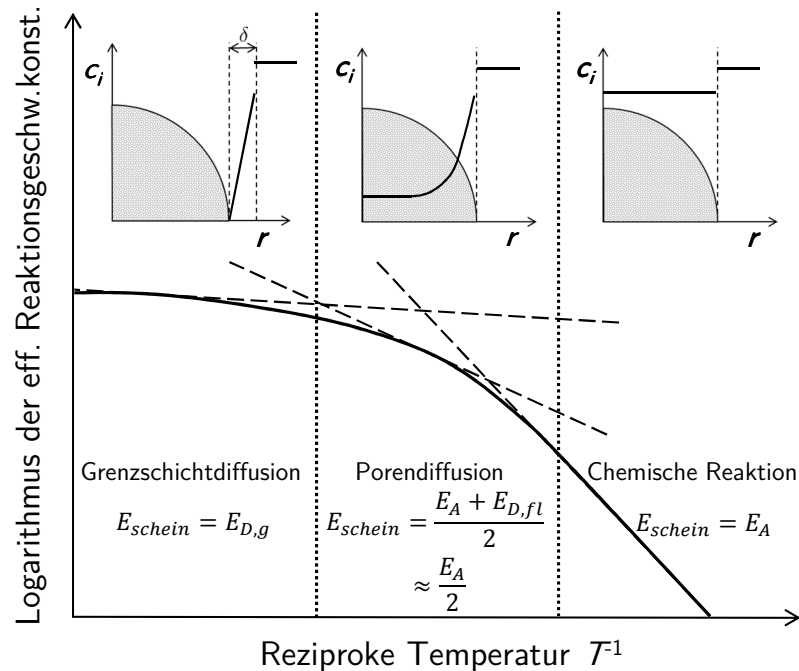


Abb. 2.6: Darstellung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der entsprechenden Konzentrationsverläufe der limitierenden Eduktkomponente in Abhängigkeit der Temperatur und der damit einhergehenden Stofftransportlimitierung in einem mit Flüssigkeit gefüllten Partikel.

2.6.2 Einflüsse auf die chemische Reaktion – Porendiffusion

Bei der kobaltkatalysierten FTS erfolgt die Reaktion der Einsatzgase an den katalytisch aktiven Metallzentren, die sich im Porensystem des Partikels befinden. Hierbei entstehen flüssige Produkte (Wachse), die dazu führen, dass sich die Poren des Partikels zunehmend mit Flüssigkeit füllen. Dies hat zur Folge, dass sich die Eduktgase zum einen in der Flüssigphase lösen und zum anderen durch das mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllte Porensystem diffundieren müssen, um zu den aktiven Zentren innerhalb der Poren zu gelangen. Nun ist es aber so, dass der diffusive Transport im Inneren des Katalysators mit steigender Temperatur langsamer abläuft als die chemische Reaktion selbst; dies zieht wiederum die Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Zentrum des Partikels nach sich. Zur Beschreibung der effektiven Reaktionskinetik müssen also die Konzentrationsprofile im Katalysatorinneren mitberücksichtigt werden. Das Zusammenspiel zwischen der chemischen Reaktion und den vorliegenden Transportprozessen ist dabei sehr komplex und mathematisch nur mit großem Aufwand zu beschreiben. Eine analytische Lösung kann also nur unter stark vereinfachten Annahmen gefunden werden. Um dieses Zusammenspiel

anschaulich beschreiben zu können, führten *Thiele* und *Zeldovich* erstmals den Porennutzungsgrad η ein, der das Verhältnis aus effektiver (diffusionslimitierter) Reaktionsgeschwindigkeit zur intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche wiedergibt [150, 151].

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r_{intr}(c_{i,s}, T_s)} \quad (2.13)$$

Aus Gl. (2.13) folgt eindeutig, dass der Porennutzungsgrad bzw. die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nur dann berechnet werden kann, wenn das lokale Reaktionsprofil des Reaktanden i im Partikel bekannt ist. Die Herleitung erfolgt dabei durch eine Massenbilanz an einem infinitesimalen Reaktionsvolumen im Katalysatorpartikel.

2.6.2.1 Porennutzungsgrad und Konzentrationsprofil einer Komponente für eine Reaktion erster Ordnung

Die Massenbilanz für ein infinitesimales Reaktionsvolumen eines flüssigkeitsgefüllten Partikels wird anhand folgender Annahmen aufgestellt:

1. Der Katalysatorpartikel ist kugelsymmetrisch.
2. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt den diffusiven Stofftransport (in der Flüssigphase).
3. Der effektive Diffusionskoeffizient ist isotrop.
4. Die irreversible Reaktion der Komponente i besitzt eine ganzzahlige Ordnung n .
5. Das System befindet sich im stationären Zustand.

Abb. 2.7 zeigt den infinitesimalen Bilanzraum innerhalb eines kugelförmigen Katalysatorpartikels. Die Richtung der Diffusion verläuft dabei entgegen zur Ortskoordinate r . Die Reaktionsrate r_i in jeder Schicht (mit dr als Schichtdicke, gestrichelte Linien) ist gleich der Differenz der Eduktströme an den Stellen $r + dr$ und r .

Für den in Abb. 2.7 dargestellten Bilanzraum lässt sich folgender Zusammenhang formulieren:

$$4\pi \cdot (r + dr)^2 \cdot D_{eff,i,fl} \cdot \left. \frac{dc_{i,fl}}{dr} \right|_{r+dr} - 4\pi \cdot r^2 \cdot D_{eff,i,fl} \cdot \left. \frac{dc_{i,fl}}{dr} \right|_r = 4\pi \cdot r^2 dr \cdot k_v \cdot c_{i,g}^n \quad (2.14)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{eff,i,fl}$ beschreibt die Diffusion der Komponente i im mit flüssigen Produkten gefüllten Porensystem. Da nur ein Teil des Partikels für die Reaktionsgase zugänglich ist und die Poren keine idealen Zylinder darstellen, berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient aus der molekularen Diffusion der Komponente i in der Flüssigphase und dem Verhältnis aus Porosität ε_p und Tortuosität τ_p .

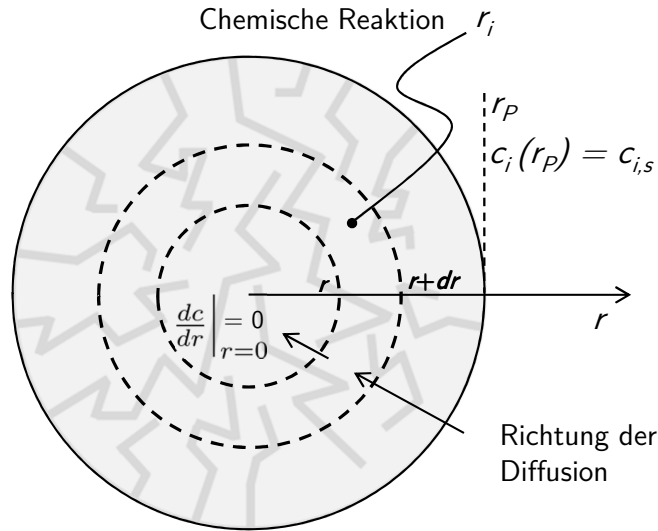


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des infinitesimalen Bilanzraumes im Inneren des kugelförmigen Katalysatorpartikels.

$$D_{eff,i,fl} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \cdot D_{i,fl} \quad (2.15)$$

Der Konzentrationsgradient an der Stelle $r + dr$ wird über eine Taylorreihe entwickelt. Durch Abbruch der Taylorreihe nach dem zweiten Term und Vernachlässigung der Terme mit dr^2 vereinfacht sich Gl. (2.14) zu:

$$\frac{d^2 c_{i,fl}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc_{i,fl}}{dr} = \frac{k_v \cdot c_{i,g}^n}{D_{eff,i,fl}} \quad (2.16)$$

Um Gl. (2.16) besser zu veranschaulichen, hat sich die Einführung des Thiele-Moduls ϕ_K bewährt; das Thiele-Modul ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von Reaktion zu Diffusion wiedergibt. Für eine Reaktion n-ter Ordnung ergibt sich ϕ_K zu:

$$\phi_K = \frac{V_P}{A_{P,ext}} \cdot \sqrt{\left(\frac{n+1}{2}\right) \frac{k_v \cdot c_{i,g}^n}{D_{eff,i,fl} \cdot c_{i,fl}}} \quad (2.17)$$

Die Konzentration der in der Flüssigkeit gelösten Gasspezies i kann über den temperaturabhängigen Henrykoeffizienten $H_i(T)$ berechnet werden:

$$c_{i,fl} = \frac{R T}{H_i(T)} \cdot c_{i,g} \quad (2.18)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.18) in Gl. (2.17) und unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ($n = 1$) vereinfacht sich Gleichung (2.16) zu:

$$\frac{d^2 c_{i,fl}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc_{i,fl}}{dr} = \frac{\phi_K^2}{r_p^2} \cdot c_{i,fl} \quad (2.19)$$

Diese Gleichung lässt sich nun unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$c_{i,fl}(r = r_p) = c_{i,fl,s} \quad (\text{auf der äußeren Oberfläche}) \quad (2.20)$$

$$\left. \frac{dc_{i,fl}}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{im Zentrum des Partikels}) \quad (2.21)$$

und unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ($n = 1$) lösen. Die lokale Konzentration im Partikel kann jetzt als Funktion der Ortskoordinate r angegeben werden:

$$\frac{c_{i,fl}}{c_{i,fl,s}} = \frac{\sinh\left(\phi_K \cdot \frac{r}{r_p}\right)}{\frac{r}{r_p} \cdot \sinh(\phi_K)} \quad (2.22)$$

Abb. 2.8 zeigt die dimensionslose Konzentration einer Spezies i als Funktion des dimensionslosen Radius für verschiedene Thiele-Moduli. Mit steigendem Thiele-Modul, also zunehmendem Einfluss der Porendiffusionshemmung, nimmt der Konzentrationsgradient im Partikel immer ausgeprägtere Formen an. Sehr große Thiele-Moduli können sogar zu einer vollständigen Verarmung an der Komponente i im Partikel führen, sodass die Reaktion nur in der äußeren „Schale“ stattfindet (siehe Abb. 2.8, $\phi_K > 10$). Somit zeigt sich der Zusammenhang zwischen Thiele-Modul und Porennutzungsgrad, wodurch sich rückwirkend dessen Definition erklärt.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit entspricht dem Stoffstrom durch die äußere Schicht des infinitesimalen Reaktionsvolumens und wird ebenfalls durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben (Gl. (2.23)).

$$r_{eff} = 4 \pi \cdot r_p^2 \cdot D_{eff,i,fl} \cdot \left(\frac{dc_{i,fl}}{dr} \right)_{r=r_p} \quad (2.23)$$

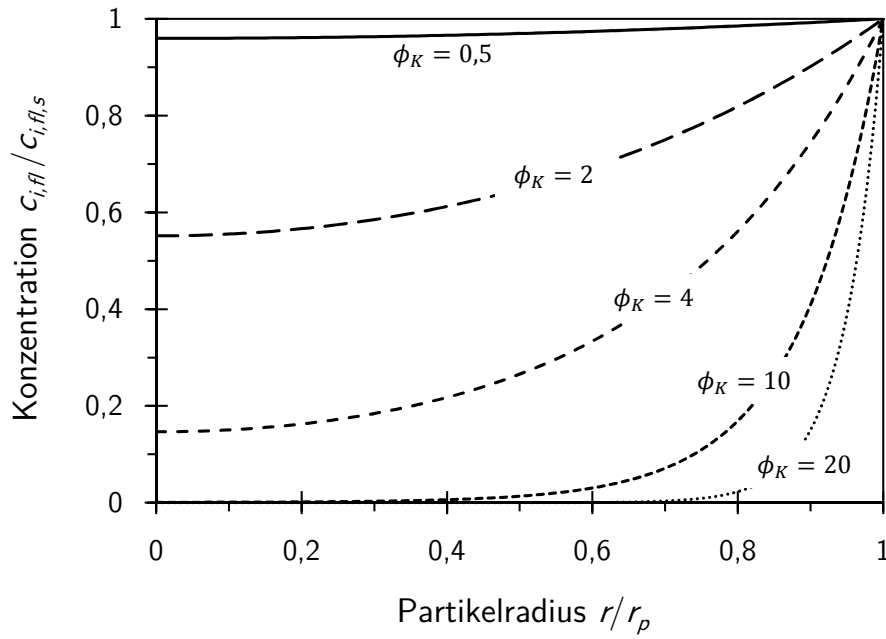


Abb. 2.8: Dimensionslose Konzentration als Funktion des dimensionslosen Partikelradius für unterschiedliche Thiele-Moduli. Hinweis: Annahme eines kugelförmigen mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Partikels und einer Reaktion erster Ordnung.

Durch die Kombination von Gl. (2.22) und Gl. (2.23) kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mit Gl. (2.24) berechnet werden.

$$r_{eff} = 4 \cdot \phi_K \cdot \pi \cdot r_p \cdot D_{eff,i,fl} \cdot c_{i,fl,s} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \phi_K} - \frac{1}{\phi_K} \right) \quad (2.24)$$

Setzt man Gl. (2.24) und die mathematische Beziehung für die intrinsische Reaktionsrate auf der Katalysatoroberfläche (Gl. (2.25))

$$r_{intr} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3 \cdot k_v \cdot c_{i,fl,s} \quad (2.25)$$

in die Gl. (2.13) ein, ergibt sich für den Porennutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thiele-Modul für ein kugelsymmetrisches Partikel Gl. (2.26):

$$\eta = \frac{3}{\phi_K} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \phi_K} - \frac{1}{\phi_K} \right) \quad (2.26)$$

In Abb. 2.9 ist der nach Gl. (2.26) berechnete Porennutzungsgrad als Funktion des Thiele-Moduls für kugelförmige Katalysatorpartikel und eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der abreagierenden, limitierenden Komponente i dargestellt. Es lassen sich dabei drei Bereiche identifizieren. Für $\phi < 0,3$ zeigt sich kein bis kaum ein Einfluss der Porendiffusion, im Bereich $0,3 < \phi < 3$ zeichnet sich ein zunehmender Einfluss der Porendiffusionshemmung ab und ab Werten von $\phi > 3$ liegt eine sehr starke Limitierung durch Porendiffusion vor. Eine Erhöhung des Thiele-Moduls verringert also den Porennutzungsgrad und führt mithin zu einer starken Verarmung der limitierenden Komponente i im Partikel (siehe Abb. 2.8).

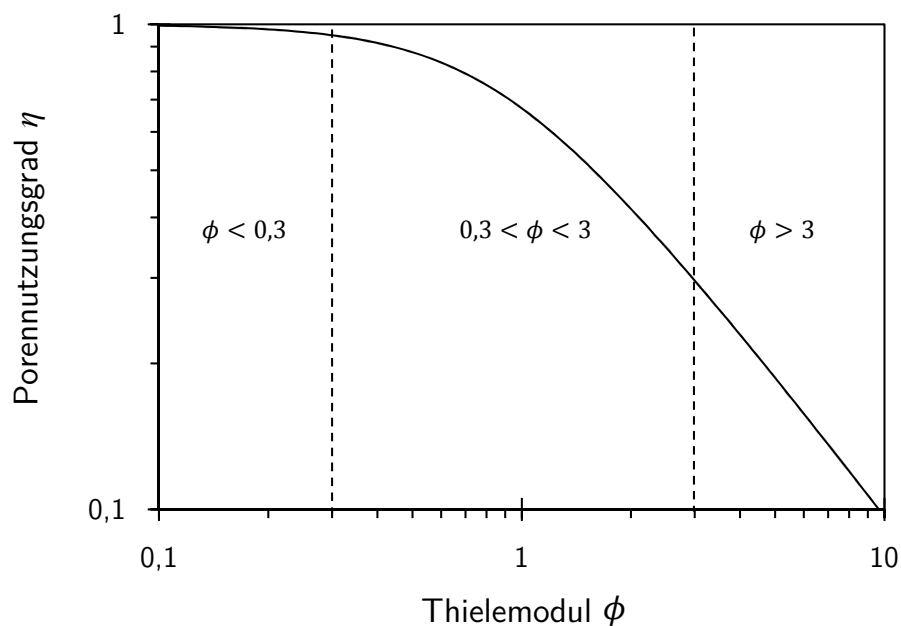


Abb. 2.9: Darstellung des Porennutzungsgrads als Funktion des Thiele-Moduls für eine Reaktion erster Ordnung ($n = 1$) und der Annahme eines kugelförmigen Katalysatorpartikels.

Überträgt man die oben erläuterte Modellvorstellung auf das Verfahren der Fischer-Tropsch-Synthese, müssen zwei Reaktanden betrachtet werden. In der FTS reagieren bekanntermaßen H_2 und CO zu Kohlenwasserstoffen und Wasser; somit reagieren hier zwei Gase miteinander, was zu einer höheren Komplexität des Zusammenspiels aus chemischer Reaktion und diffusivem Stofftransport führt. Eine näherungsweise Betrachtung der effektiven Kinetik mit Hilfe des Thiele-Moduls erfordert mithin weitere Vereinfachungen für die intrinsische Kinetik, das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht in den Poren und den diffusiven Transport der Reaktanden [29, 147, 148]. So wird in der Literatur oft nur die Kinetik der CO-Umsetzung (pseudo 1. Ordnung bezüglich CO) und die Diffusion des Kohlenmonoxids als der limitierenden Komponente berücksichtigt, wobei die Konzentrationen anderer Spezies wie z.B. H_2 im gesamten Katalysatorpartikel als konstant angenommen werden [23, 135]; diese Modelle sind folglich nicht in der Lage den Einfluss der Porendiffusionshemmung auf lokale Reaktionsraten und Selektivität im Partikel (mathematisch) zu beschreiben. Ein exaktes Modell wird daher im nächsten Kapitel vorgestellt.

2.6.2.2 Porennutzungsgrad bei einer Reaktion mehrerer Komponenten und beliebiger Ordnung hinsichtlich deren Konzentration

Eine numerische Analyse der lokalen Konzentrationsprofile aller Reaktanden im Partikel erlaubt eine exakte (mathematische) Beschreibung der diffusionslimitierten effektiven Kinetik der FTS [21, 67, 145, 152, 153]. Dabei wird sowohl der diffusive Transport der Reaktanden als auch das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht in den mit flüssigen Produkten (Wachsen) gefüllten Poren berücksichtigt. Da sich die Löslichkeiten von CO und H₂ in den flüssigen Kohlenwasserstoffen um den Faktor 1,3 zugunsten von Kohlenmonoxid unterscheiden [154–158], findet man an der äußeren Katalysatoroberfläche bzw. dem mit Flüssigkeit gefüllten Porenmund für ein stöchiometrisches Synthesegasverhältnis (H₂/CO = 2) ein Konzentrationsverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 1,6 vor. Auf der anderen Seite ist der effektive Diffusionskoeffizient von Wasserstoff im flüssigen organischen Medium um den Faktor 2,7 höher als der entsprechende Koeffizient von CO [152]. Folglich ist der Gradient der H₂-Konzentration im Partikel ($dc_{H_2,fl}/dr$) geringer als der Gradient von Kohlenmonoxid, obwohl ein stöchiometrisches Synthesegasverhältnis von 2 unterstellt wurde ($dc_{H_2,fl}/dr = 2/2,7 \cdot dc_{CO,fl}/dr = 0,74 \cdot dc_{CO,fl}/dr$); das heißt, dass Kohlenmonoxid die limitierende Komponente für die Reaktion ist (siehe Abb. 2.10). Die starke Verarmung von CO durch die Porendiffusion führt zu einem Anstieg des H₂-zu-CO-Verhältnisses im Partikel (A), was sich wiederum auf die lokalen Reaktionsraten und Produktselektivitäten auswirkt. Die Folge ist eine starke Zunahme der Methanselektivität im Zentrum des Partikels (B). Zudem kann der Katalysator durch die CO-Verarmung im Partikel nicht mehr vollständig genutzt werden; die Effektivität des Katalysators sinkt also aufgrund von Porendiffusionseinflüssen. Ist die effektive Kinetik im Partikel durch Porendiffusion sehr stark limitiert, reagiert das CO bereits in der äußeren „Schale“ vollständig ab (siehe Abb. 2.11); der Kern des Partikels kann daher als CO-freie Region betrachtet werden. Die Adsorption bzw. Umsetzung von CO₂, das unter industriellen Bedingungen zu geringen Anteilen im Synthesegas enthalten ist, wird in diesem Bereich nicht mehr durch CO verhindert (siehe Kapitel 2.4). Die Adsorption von Kohlenstoffdioxid auf der Katalysatoroberfläche ist in dieser CO-freien Kernregion nun möglich. Da für die Reaktion mit Kohlendioxid 4 H₂-Moleküle verbraucht werden, um das Hauptprodukt Methan (CH₄) zu bilden, und die Diffusion von CO₂ in der flüssigen organischen Phase fast genauso schnell erfolgt wie die Diffusion von CO, ist im Vergleich zur äußeren Schale (hier werden pro CO-Molekül nur 2 H₂-Moleküle verbraucht) im Kern des Partikels ein stärkerer Konzentrationsgradient an Wasserstoff zu erwarten (siehe Abb. 2.11). Hierbei muss allerdings vorausgesetzt werden, dass die intrinsische Kinetik der CO₂-Umsetzung der Kinetik der CO-Umsetzung ähnelt [23].

Die mathematische Modellierung der komplexen Zusammenhänge auf Grund von mehreren Reaktanden erfolgt iterativ über eine numerische Berechnung der jeweiligen Konzentrationsprofile durch Einzelschrittverfahren mit einer automatischen Schrittweitenregulierung. Die Berechnung des Konzentrationsprofils innerhalb einer infinitesimalen Volumenschale erfolgt ausgehend von der äußeren Oberfläche des Katalysatorpartikels unter Einbezug der jeweiligen reaktionskinetischen Ansätze und Transportgleichungen für die Diffusion. Tritt innerhalb dieses Volumenelements ein starker Gradient auf, wird die Schrittweite verkleinert; bei schwach ausgeprägten Gradienten kann die Schrittweite vergrößert werden.

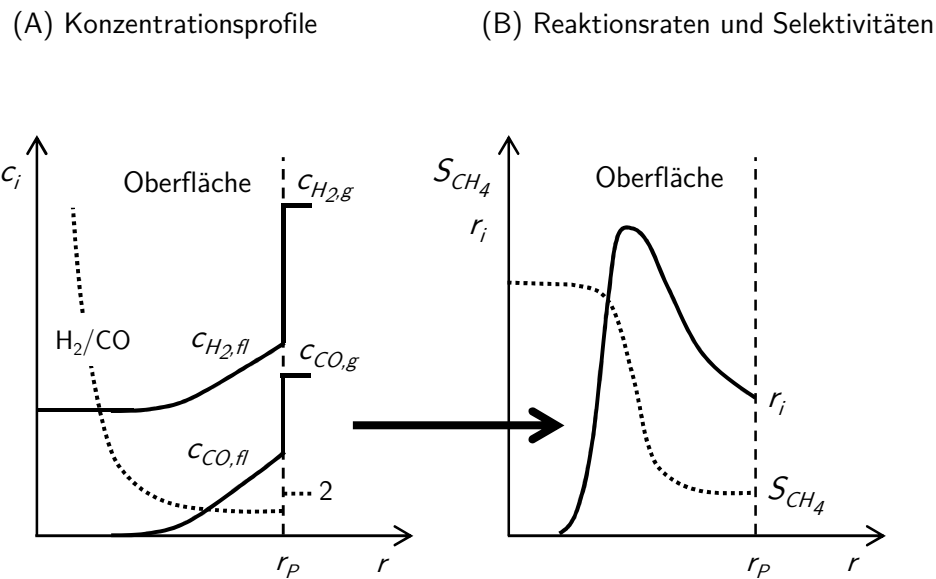


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile für ein konventionelles Synthesegas (H_2 und CO) (A) und deren Einfluss auf lokale Reaktionsraten r_i und Selektivitäten (hier: Methan S_{CH_4}) (B) in einem kugelförmigen Katalysatorpartikel bei starker Porendiffusionslimitierung.

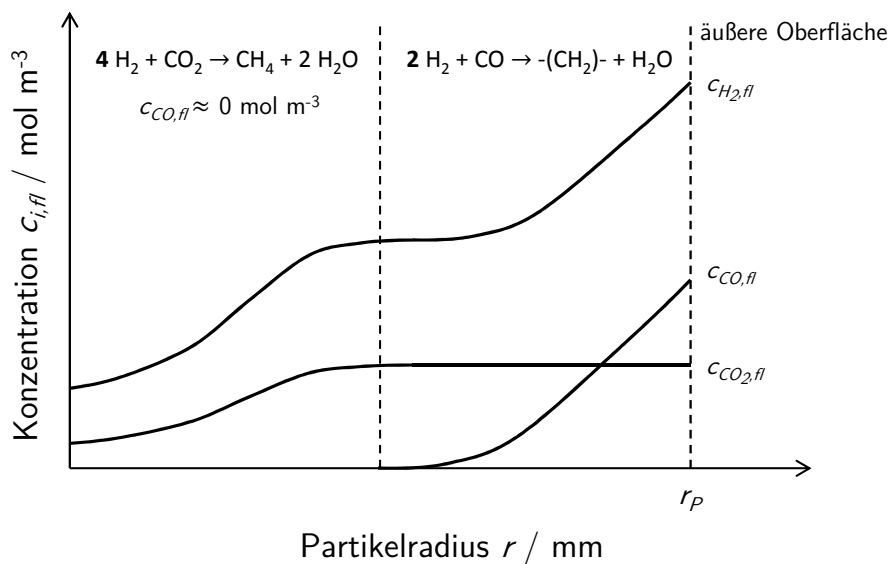


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile für ein CO_2 -haltiges Synthesegas ($H_2/CO \approx 2$, $c_{CO_2,fl} < c_{CO,fl}$) in einem kugelförmigen Katalysatorpartikel bei starker Porendiffusionslimitierung.

3 Umfang dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines mathematischen Modells für ein katalytisch aktives Einzelpartikel, welches unter vorgegebenen FT-Tieftemperatursynthesebedingungen (25 - 30 bar, 190 - 260 °C) auftretende Transportphänomene berücksichtigt und unter Betrachtung sich lokal verändernder Profile der Konzentrationen, Reaktionsraten und Selektivitäten im Katalysatorpartikel die effektive Reaktionskinetik der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) bei Verwendung unterschiedlicher Synthesegaszusammensetzungen und -konzentrationen exakt beschreibt. Vor diesem Hintergrund lässt sich die Arbeit in zwei Aufgabengebiete unterteilen.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der experimentellen Untersuchung der Reaktionskinetik der kobaltkatalysierten FTS unter intrinsischen Bedingungen (aufgemahlene Katalysatorpartikel: $d_p < 150 \mu\text{m}$) und unter stofftransportlimitierten Bedingungen (technische Katalysatorpartikel: $d_p = 5 \text{ mm}$) mit konventionellem Synthesegas (H_2 , CO , N_2) sowie mit CO_2 -reichem und H_2O -reichem Synthesegas. Die Verwendung von konventionellem Synthesegas diente dazu, geeignete Modelle für die Charakterisierung der betrachteten Reaktionsraten und Selektivitäten zu entwickeln und zu validieren. Dazu wurde ein durch Porendiffusion bedingter starker CO -Gradient experimentell simuliert; der Gradient wurde durch den sukzessiven Austausch von CO durch Stickstoff ausgebildet, ohne die H_2 -Konzentration zu verändern. Des Weiteren sollte für CO_2 -reiche Synthesegase bei gleichzeitig sehr niedrigen CO -Eingangskonzentrationen die Reaktion von Kohlendioxid mit Wasserstoff nachgewiesen werden. Mit Hilfe der experimentell gewonnenen Daten sollte ein Ansatz vom Langmuir-Hinshelwood-Typ für die CO_2 -Umsetzung zu Methan entwickelt werden, der sowohl die Hydrierung von CO_2 als auch die Inhibierung der Reaktion aufgrund der starken Adsorptionsneigung von CO berücksichtigt. Ferner wurde der Einfluss von Wasser im Synthesegas untersucht. Die Untersuchungen mit technischen Katalysatorpartikeln sollten den Einfluss der Porendiffusionshemmung auf die Effektivität und die Selektivität des Katalysators klären. Die Versuche mit CO_2 -reichem Synthesegas, die unter stark diffusionslimitierten Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, sollten zu einer messbaren Umsetzung von CO_2 führen.

Der zweite Teil der Arbeit bestand darin, mittels der umfangreichen Untersuchungen zur intrinsischen Reaktionskinetik ein mathematisches Modell zur numerischen Berechnung der sich lokal verändernden Konzentrations-, Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile zu entwickeln. Dafür war es zwingend notwendig die Bildung flüssiger Reaktionsprodukte sowie den diffusiven Transport der Reaktanden im mesoporösen Porengefüge exakt zu beschreiben. Somit musste zuerst die Dispersion der katalytisch aktiven Zentren (elementares Kobalt) und der Porenfüllgrad sowie die Zusammensetzung der Flüssigphase im Partikel unter Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Das mathematische Modell entspricht einem 2-dimensionalen Katalysatorpartikelmodell mit einer bimodalen Gewichtung der unterschiedlichen Diffusionsregime. Intrapartikuläre Temperaturgradienten sowie Einflüsse des Stoff- und Wärmetransports konnten für die vorgegebenen

Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Die volumengewichtete Integration der sich lokal verändernden Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile erlaubte die Beschreibung der experimentellen Daten der effektiven Kinetik. Die Verwendung von kohlendioxidreichem Synthesegas gestattete es, den Einfluss der CO₂-Umsetzung auf die Effektivität und Selektivität des Katalysators zu charakterisieren und zusätzlich die Auswirkungen der CO₂-Umsetzung unter industriellen Bedingungen zu simulieren.

4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

In diesem Kapitel werden die für die Fischer-Tropsch-Synthese notwendigen Anlagen und die verwendete Analytik bezüglich ihrer Funktion und ihrer Anwendung vorgestellt sowie die Versuchsdurchführung beschrieben. Außerdem werden wichtige Methoden für die Katalysatorimprägnierung und -charakterisierung näher erläutert. Des Weiteren wird die Bestimmung und Auswertung verschiedener Messgrößen gezeigt sowie die reaktionskinetische Auswertung von formal-kinetischen Potenzansätzen und von Ansätzen des Typs Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson genau erklärt.

4.1 Aufbau der Fischer-Tropsch-Versuchsanlagen

Aufgrund des sehr langsamen Syntheseprozesses wurden im Rahmen der Arbeit zwei verschiedene Fischer-Tropsch-Versuchsanlagen verwendet (siehe Abb. 4.2 und Abb. 4.3). So wurde für die Untersuchung des Einflusses von Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators die Fischer-Tropsch-Anlage I mit einem maximalen Durchsatz von 1000 l h^{-1} verwendet. Für die exakte Beschreibung der Reaktionskinetik und des Einflusses der Porendiffusion auf das katalytische Verhalten wurde die Fischer-Tropsch-Anlage II mit einem maximalen Durchsatz von 500 l h^{-1} eingesetzt. Grundsätzlich bestehen beide Laboranlagen aus einer Gaszuführung, einem Festbettreaktor, einer Produktabscheidung/Analytik und einer Regelungseinheit.

Die **Gaszuführung** erfolgte über Massendurchflussregler der Firma *Brooks Instruments*. Dabei konnten die Einsatzgase (H_2 , CO , CO_2 , N_2) über einen Bypass oder durch den Festbettreaktor geleitet werden, wobei die Zudosierung von CO_2 nur in Anlage I möglich war. Für die Dosierung von N_2 als Standard- oder Spülstrom standen jeweils zwei Regler zur Verfügung. Außerdem verfügte das Gaszuführungssystem über Sicherheitseinrichtungen wie Überström- und Rückschlagventile sowie Berstscheiben. Innerhalb Anlage I war zusätzlich ein pneumatisches Sicherheitsventil (PSV) installiert, welches eine automatische und ferngesteuerte Abschaltung der Gase H_2 , CO und CO_2 ermöglichte. N_2 war von einer automatischen Abschaltung nicht betroffen, um im Gefahrfall den Reaktor zu inertisieren. In Anlage I gelangten die Eduktgase nun auf direktem Weg in den Festbettreaktor. In Anlage I waren allerdings noch weitere Komponenten installiert. So durchliefen hier die Einsatzgase einen bis auf 400°C elektrisch beheizbaren Vorreaktor mit einer Opferkatalysatorschüttung, die eine Abtrennung von Sauerstoff im einstelligen ppm-Bereich

ermöglichte. Dieser Vorreaktor bestand aus einem 40 cm langen Rohr mit einem Innendurchmesser von 12 mm. Als Opferkatalysator wird ein Kupfer-Katalysator (Cu(II)O) der Firma *Merck* eingesetzt. Dieser schützt den Fischer-Tropsch-Katalysator vor einer möglichen Desaktivierung (partielle Oxidation) auf Grund von Spuren an Sauerstoff im Synthesegas. Im Anschluss daran durchströmten die Feedgase einen ebenfalls auf 400 °C beizbaren Verdampfer, welcher die Zudosierung flüssiger Einsatzstoffe über eine *HPLC*-Pumpe ermöglichte. Der Verdampfer bestand aus einem 50 cm langen Stahlrohr und wies einen Innendurchmesser von 32 mm auf. Im Inneren befanden sich Glaskugeln von 2 mm Durchmesser, die eine homogenere Durchmischung der Gase und der verdampften Flüssigkeit bewirken sollten. Bezüglich Anlage II bestand zusätzlich die Möglichkeit der Zudosierung eines Internen Standards (1 % Cyclopropan in N₂) zum Gesamtabgasstrom über einen weiteren Massendurchflussregler. Der Interne Standard war obligat für die Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Gasstrom durch den online-Gaschromatographen (online-GC).

Das **Reaktorsystem** setzte sich bei beiden Anlagen aus einem beheizbarem Rohrreaktor mit einem axialen Thermoelementführungsrohr zusammen. Die Unterschiede bezüglich beider Anlagen bestanden hier in Größe (geometrische Abmaße) und Heizregelung. Der Fischer-Tropsch-Reaktor aus Anlage I (siehe Abb. 4.1 a)) bestand aus einem Doppelrohr von 1,1 m Länge und einem Innendurchmesser von 20 mm. Durch den 5,5 mm breiten Ringspalt der Rohre wurde das Kühlmedium (Thermoöl) mithilfe eines Thermostaten der Firma *Lauda (Ultra USH 350)* gefördert. Als Thermoöl wurde Dibenzyltoluol verwendet. Die Überwachung der Schüttungstemperatur erfolgte über ein axiales Thermoelementführungsrohr ($d_a = 3$ mm). Im Inneren des Rohres befand sich ein Bündel aus 5 verschiebbaren Thermoelementen deren Abstand zueinander variiert werden konnte.

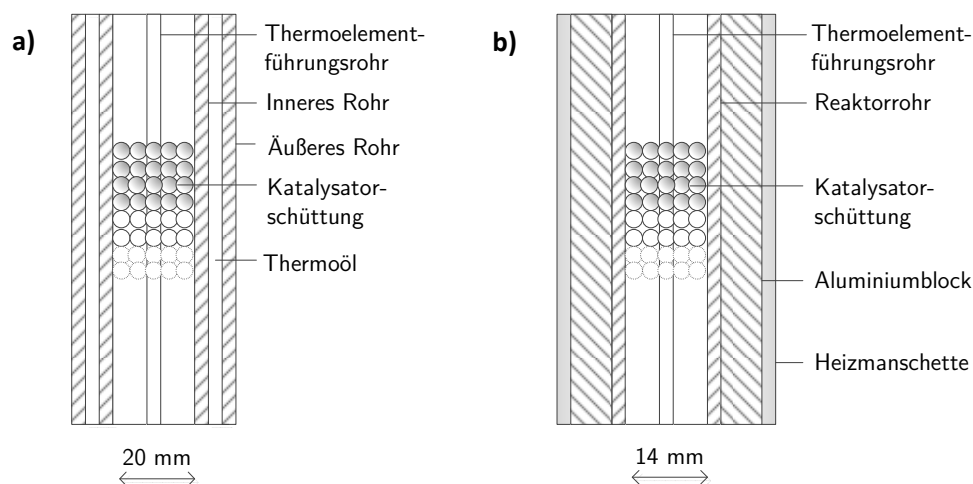


Abb. 4.1: Längsschnitt durch **a)** den öltemperierten Rohrreaktor (Anlage I) und **b)** den elektrisch beheizten Rohrreaktor (Anlage II).

In Anlage II bestand der Fischer-Tropsch-Reaktor aus einem Edelstahlrohr von 80 cm Länge und einem Innendurchmesser von 14 mm (siehe Abb. 4.1 b)). Das Stahlrohr wurde von einem Aluminiumblock ($d_a = 18$ cm) ummantelt, welcher aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit isotherme

Bedingungen gewährleistete. Der Aluminiummantel wurde von einer Heizmanschette, mit welcher eine maximale Reaktortemperatur von 400 °C erreichbar war, elektrisch beheizt. Die Temperaturüberwachung erfolgte ebenfalls über ein im Zentrum des Reaktorrohrs positioniertes Thermoelementführungsrohr mit einem verschiebbaren Thermoelement. Die Katalysatorschüttungshöhe der eingefüllten Katalysator-Quarzsand-Mischung variierte zwischen 30 und 40 cm.

Die **Produktabscheidung** war den Fischer-Tropsch-Reaktoren direkt nachgeschaltet. Bei Anlage I begann diese mit einem Heißwachsabscheider in Form eines elektrisch beheizten Stahlzylinders ($T = 160\text{ °C}$), der unter Normalbedingungen ca. 1,9 l fasste. Der Abscheider diente primär der Abtrennung von festen und zähflüssigen Produkten (Wachse), die über ein Ventil dem Abscheider entnommen werden konnten. Anschließend erfolgte die Entspannung der Gase auf atmosphärische Bedingungen über ein Druckrückhalteventil. Daraufhin kondensierten die Produkte in mehreren in Reihe geschalteten Kühlfällen bei 25 °C, 5 °C und 0 °C. Von diesem abgekühlten Gasstrom konnte über eine Parallelschaltung ein Teilstrom mithilfe einer Membrankolbenpumpe abgezogen und einer Gasanalyse der Firma *Fisher-Rosemount NGA 2000* zugeführt werden. Des Weiteren schützte hier eine der Membranpumpe vorgeschaltete Trockeneiskühlfalle (Trockeneis/Isopropanol, $T = -65\text{ °C}$) und ein Filter die Gasanalyse vor dem Eintritt von Wasser und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Nach der Analyse wurde der Teilstrom wieder dem Gesamtabgasstrom zugeführt. Über den Abgasstrang bestand ebenfalls die Möglichkeit der gasförmigen Probenentnahme, um diese von einem externen Gaschromatographen analysieren zu lassen. Auch bei Anlage II erfolgte zunächst die Abtrennung der Wachse in einem Heißabscheider ($T = 120\text{ °C}$), welcher allerdings nur 55 ml fasste und über kein Ablassventil verfügte. Das Entleeren der Wachse erfolgte hier durch eine vollständige Entnahme des Abscheiders. Nach der Entspannung des abgasseitigen Gasstroms auf Atmosphäre erfolgte die weitere Produktabscheidung über eine Luftkühlfalle (25 °C) und eine Eiskühlfalle (0 °C). Die Analyse eines Teilstroms erfolgte wie bei Anlage I unter Verwendung der gleichen Apparaturen. Allerdings bestand hier zusätzlich die Möglichkeit der Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe über ein online-GC, das der Gasanalyse vorgeschaltet war.

Die **Regelung** der beiden Anlagen fiel sehr unterschiedlich aus. So erfolgte die Ansteuerung der Heizkreise und Massendurchflussregler bei Anlage I über einen Schaltschrank mit integriertem Industrierechner. Über einen zweiten Rechner außerhalb des Labors konnten über eine eigens programmierte Software (*Visual Basic 6*) wichtige Betriebsparameter (Temperaturen, Reaktordruck, Gasanalysewerte) kontrolliert sowie die Reaktortemperatur variiert werden. Des Weiteren enthielt diese Software zahlreiche Sicherheitsroutinen, die im Gefahrfall (z.B. rapide Druckerhöhungen und -absenkungen, starke Temperaturanstiege, Leckagen) zu einem automatischen Abfahren der Anlage führten. Die Kommunikation zwischen Industrierechner, Anlage und der VB-Software erfolgte dabei über eine RS232-Schnittstelle. Hinsichtlich Anlage II erfolgte die Ansteuerung der Massendurchflussregler über Potentiometer und die Regulierung der Temperaturen direkt an den jeweiligen Heizreglern. Zur Kontrolle und Überwachung der Anlage wurde auch hier eine eigens programmierte Software (*Visual Basic 6*) erstellt, die wie bei Anlage I die wichtigsten Betriebsparameter darstellte. Allerdings fehlte hier eine programmintegrierte automatische Sicherheitsabschaltung vollständig.

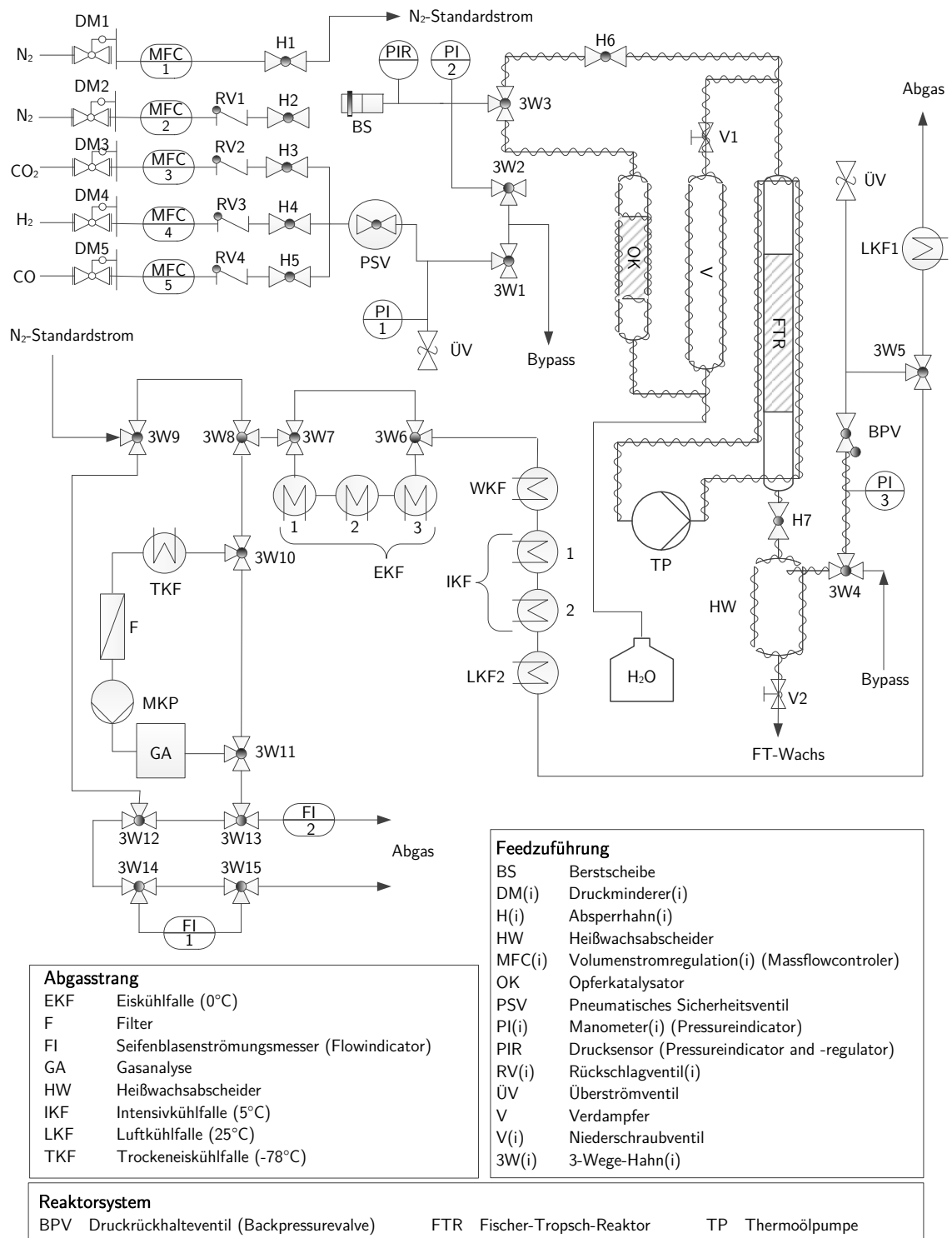


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Fischer-Tropsch-Anlage I mit einem maximalen Durchsatz von 1000 l h^{-1} zur Untersuchung des Einflusses von H_2O und CO_2 auf die Synthese.

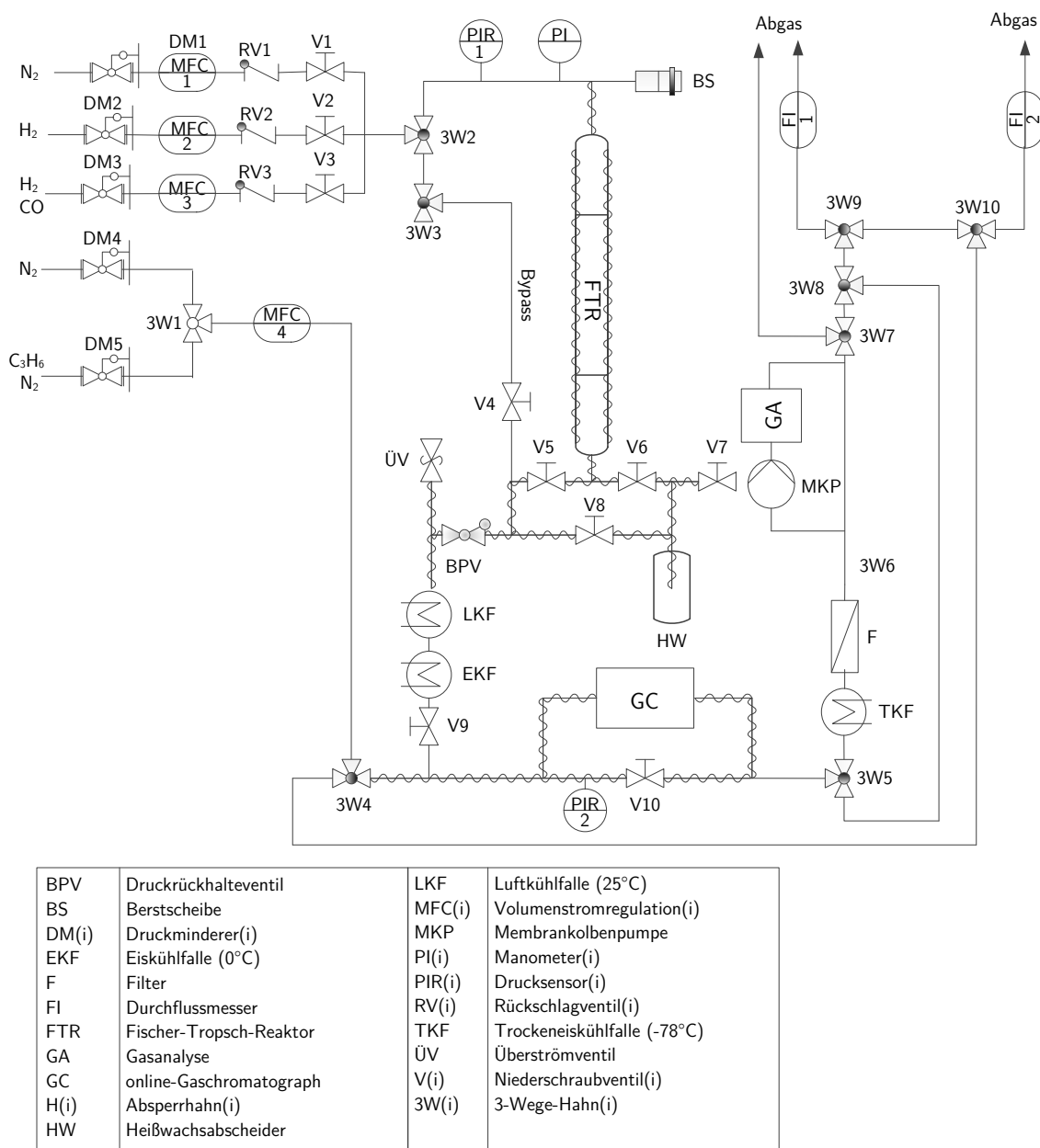


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Fischer-Tropsch-Anlage II mit einem maximalen Durchsatz von 500 l h^{-1} zur Untersuchung der Reaktionskinetik und der Diffusionseffekte.

4.2 Versuchsplanung und -durchführung

Vor dem Start der Untersuchungen wurden anhand einer Verweilzeitabschätzung alle durchzuführenden Messreihen auf den jeweiligen einzustellenden Zielumsatz von 10 % ausgelegt (siehe auch Kapitel 5.1.1). Die Abschätzung resultierte aus einer anfänglichen Aktivitätsbestimmung (Temperaturvariation) einer definierten Menge an aufgemahlenem Katalysator ($d_p < 150 \mu\text{m}$) unter stöchiometrischen Reaktionsbedingungen ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$) bei einem Gesamtdruck von 30 bar. Als kinetische Grundlage wurde ein Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood von *Yates* und *Satterfield* (siehe Gl. (4.1)) gewählt. Die Konzentrationen der Synthesegaskomponenten i in der Gasphase stellen dabei die jeweiligen Eingangskonzentrationen dar.

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}}(T) c_{\text{CO},g} c_{\text{H}_2,g}}{(1 + K_{\text{CO}}(T) c_{\text{CO},g})^2} \quad (4.1)$$

Aufgrund der Annahme $K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO},g} \gg 1$ vereinfacht sich Gl. (4.1) zu:

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}}}{K_{\text{CO}}^2} \frac{c_{\text{H}_2,g}}{c_{\text{CO},g}} = k_{\text{CO}}^* \frac{c_{\text{H}_2,g}}{c_{\text{CO},g}} \quad (4.2)$$

Des Weiteren gilt für geringe Umsatzgrade:

$$r_{\text{CO}} = \frac{\Delta c_{\text{CO},g}}{\tau^*} = \frac{\chi_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO},g}}{\tau^*} \quad (4.3)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (4.2) mit Gl. (4.3) folgt für k_{CO}^* :

$$k_{\text{CO}}^* = \frac{\chi_{\text{CO}} c_{\text{CO},g}^2}{\tau^* c_{\text{H}_2,g}} \quad (4.4)$$

Bei einer Variation der Synthesegaskonzentrationen bei der jeweiligen Betriebstemperatur ergibt sich bei einem Zielumsatz von $\chi_{\text{CO},1} = 10 \%$ die dimensionslose modifizierte Verweilzeit τ_1^* zu:

$$\tau_1^* = \frac{\chi_{\text{CO},1} c_{\text{CO},g,1}^2 c_{\text{H}_2,g,0}}{\chi_{\text{CO},0} c_{\text{CO},g,0}^2 c_{\text{H}_2,g,1}} \cdot \tau_0^* \quad (4.5)$$

Die mit dem Index „0“ gekennzeichneten Konzentrationen sind die zu Beginn der Aktivitätsbestimmung eingestellten Referenzkonzentrationen bei der entsprechenden Temperatur und dem

entsprechenden Gesamtdruck (siehe oben). Die modifizierte Verweilzeit τ_0^* ist an dieser Stelle eine dimensionslose Größe und wird zu „1“ definiert. Der sich unter gegebenen Reaktionsbedingungen einstellende Umsatz $\chi_{CO,0}$ gilt ebenfalls als Referenzgröße. Bei einer Parametervariation ($T, p_{ges}, c_{i,g}$) kann nun mit Hilfe von Gleichung (4.5) und dem gewünschten Zielumsatz $\chi_{CO,1}$ die dafür notwendige dimensionslose modifizierte Verweilzeit τ_1^* abgeschätzt werden. Ausgehend von τ_1^* lassen sich nun die für den einzustellenden Umsatz entsprechenden Volumenströme der Synthesegaskomponenten bestimmen.

Der Katalysator wurde in aufgemahlener Form ($d_p < 150 \mu\text{m}$) oder in zylindrischer Lieferform (Grobkorn bzw. technisches Partikel, $d_p = 5 \text{ mm}$) in den Reaktor eingefüllt. Da es sich bei der Fischer-Tropsch-Synthese um eine exotherme Reaktion handelt, wurde der Katalysator vorab mit Quarzsand (SiO_2) homogen vermischt, um die Wärmeabfuhr in der Schüttung zu erhöhen und somit für annähernd isotherme Verhältnisse zu sorgen. Das massenbezogene Verdünnungsverhältnis $m_{\text{SiO}_2}/m_{\text{Kat}}$ variierte dabei zwischen 10 und 70. Bei der Verwendung aufgemahlener Katalysatorpartikel wurde Quarzsand mit einem Partikeldurchmesser von $250 \mu\text{m}$ eingesetzt und bei der Untersuchung des technischen Partikels kam Quarzsand mit einem Partikeldurchmesser von 1 bis 3 mm zum Einsatz. Nach einem Drucktest, um Leckagen ausschließen zu können, erfolgte die Aktivierung des Katalysators. Die jeweiligen Reduktionsvorschriften können Anhang A.1.8 entnommen werden. Anschließend wurde der Fischer-Tropsch-Reaktor angefahren und ein stationärer Betriebszustand (keine Desaktivierung, konstanter Umsatz) über 3 bis 4 Tage abgewartet. Ist dieser Zustand erreicht, konnten im Anschluss daran die zu untersuchenden Parameter eingestellt bzw. variiert werden. Die Detektierung der Gase CO , CO_2 , H_2 und CH_4 erfolgte dabei insitu mithilfe der Gasanalyse. Die Analyse der Fraktion der gasförmigen Kohlenwasserstoffe erfolgte in Anlage I über eine Probenentnahme und manuelle Injektion in einen externen Gaschromatographen. Bezüglich Anlage II erfolgte die Bestimmung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe ebenfalls insitu durch einen online-Gaschromatographen. Für die Analyse der flüssigen und festen Produkte wurde das Kondensat in den Kühlfallen gesammelt und in einem externen Gaschromatographen analysiert. Die Methodik zur Bestimmung der flüssigen und wachsförmigen Kohlenwasserstoffe ist im Anhang A.1.1 aufgeführt. Wurde eine Variation eines Reaktionsparameters vorgenommen, war vor einer Analyse der flüssigen Produkte darauf zu achten, dass ein vollständiger Austausch der Katalysatorporen mit flüssigen Produkten bereits stattgefunden hatte. Es wurde daher stets etwa 4 Tage abgewartet (siehe oben).

4.3 Analytik

Gasanalyse

Zur Bestimmung der Gaskomponenten CO , CO_2 , H_2 und CH_4 wurde eine Gasanalyse der Firma Fisher-Rosemount NGA 2000 verwendet. Die Detektion der Gase CO , CO_2 und CH_4 erfolgt durch Absorption von Infrarotstrahlung. Da jedes Gas eine charakteristische Absorptionsbande in einem bestimmten Wellenlängenbereich aufweist, kann von der Stärke der Absorption auf die jeweilige Konzentration der Gaskomponente im Produktgasstrom geschlossen werden. Die Bestimmung der Konzentration an H_2 geschah mithilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Die

Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs wurde mit den Konzentrationen von CO, CO₂ und CH₄ im Abgasstrom korreliert und der Volumenstromanteil an H₂ errechnet.

Gaschromatographie

Im Rahmen der Arbeit erfolgte die Bestimmung der Produktzusammensetzung an Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie. Dabei kamen zwei verschiedene Gaschromatographen zum Einsatz. So wurden die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit dem *Varian 450-GC* untersucht; die Analyse flüssiger Kohlenwasserstoffe erfolgte mit dem *Varian CP 3800-GC*. Beide Instrumente verwenden für die Detektion der einzelnen Kohlenwasserstoffe einen Flammenionisationsdetektor (FID). Eine genaue Beschreibung zur Durchführung der Methodik und der verwendeten Messmethoden findet sich im Anhang A.1.1.

ICP-OES

Um den erzielten Metallgehalt von Kobalt und Platin auf dem Träger (Al₂O₃) zu verifizieren, wurde eine ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) Analyse durchgeführt. Als Messgerät wurde das *Optima 7300 DV* der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Die zu analysierenden Katalysatorpellets wurden zunächst mithilfe von Königswasser (80 Vol.-% Salzsäure, 20 Vol.-% Salpetersäure) in einer Hochdruck/-temperatur Mikrowelle ($T = 240^\circ\text{C}$, $p = 60\text{ bar}$, $t = 60\text{ min}$) aufgeschlossen. Um die für das Messinstrument bestehenden Höchstkonzentrationen nicht zu überschreiten, wurde die Lösung dementsprechend verdünnt. Die eigentliche Analyse fand dann im 10.000 K heißen Plasma statt. Atome und Ionen werden dabei zur Emission von Licht angeregt, welches von einem Spektrometer zur Konzentrationsbestimmung des jeweiligen Elements genutzt wird.

Temperaturprogrammierte Reduktion

Die Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) diente der Bestimmung der notwendigen Reduktionstemperatur zur Aktivierung des Katalysators. Hierbei wurde eine aufgemahlene Katalysatorprobe mit einem Gasgemisch aus Argon (90 Vol.-%) und Wasserstoff (10 Vol.-%) durchströmt und mit einer Heizrate von 10 K/min auf 800°C erhitzt. Der H₂-Verbrauch wurde über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert.

Stickstoffphysisorption

Die N₂-Physisorption diente der Oberflächencharakterisierung des im Rahmen der Arbeit verwendeten Kobaltkatalysators. Diese Technik erlaubt die Bestimmung der aktiven Katalysatoroberfläche (BET-Methode), des kumulativen Porenvolumens (BJH-Methode) und des mittleren Porendurchmessers im Mesoporenbereich (2 - 50 nm). Hierbei wurde der Oberflächenanalysator *Gemini 2360* der Firma *Micromeritics* verwendet. Eine detaillierte Beschreibung zur Messmethodik und Auswertung sowie die dabei ermittelten Ergebnisse sind im Anhang A.1.9 aufgeführt.

Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) wurde in erster Instanz zur Bestimmung der scheinbaren Katalysatorpartikeldichte und der Porosität ε_p des technischen Katalysatorpartikels verwendet. Des Weiteren konnte mit dieser Technik das mithilfe der Physisorption nicht detektierbare kumulative Porenvolumen der Makroporen ($d_{Pore} > 50 \text{ nm}$) bestimmt werden. Hierbei dringt das nichtbenetzende Quecksilber bei hohem Druck in ein poröses Material unter Verwendung eines Porosimeters ein. Die Porengröße wird als Funktion des äußeren Drucks bestimmt, der notwendig ist, um die Flüssigkeit in eine Pore zu drücken. Entsprechend der Kelvingleichung werden hohe Drücke ($p > 100 \text{ MPa}$) benötigt, um das Quecksilber auch in kleine Poren zu drücken ($d_{Pore} < 10 \text{ nm}$). Diese Methode erlaubt somit die Bestimmung des gesamten Porenvolumens und der Porengrößenverteilung im Bereich von 5 nm bis $500 \mu\text{m}$. Die Ergebnisse zum kumulativen Porenvolumen und der kumulativen Porenfläche finden sich im Anhang A.1.9.

Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie wurde zur Bestimmung der Masse an flüssigen und festen Reaktionsprodukten auf den Katalysatorpartikeln nach der Reaktion bei den jeweiligen Betriebstemperaturen herangezogen. Als Messgerät wurde das *EXSTAR 6000* von *Seiko Instruments Inc.* verwendet. Die Menge an gebildeten Kohlenwasserstoffen wurde dabei über den Massenverlust einer aufgeheizten definierten Probe in einem Gasstrom aus $2\% \text{ O}_2$ in N_2 ermittelt (10 K/min , $T_{max} = 1000^\circ\text{C}$).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Diese Messmethode diente der detaillierten Materialanalyse von technischen Katalysatorpartikeln. Sie wurde zur Bestimmung der radialen und axialen Verteilung der katalytisch aktiven Zentren (Cobalt) auf dem zylindrischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger und zur Ermittlung des lokalen Kohlenstoffanteils von ausgebauten Partikeln nach dem Synthesebetrieb zu Rate gezogen. Die Röntgenstrahlung des Geräts besitzt dabei eine Eindringtiefe von $50 \mu\text{m}$.

4.4 Katalysatorherstellung und Charakterisierung

Der im Rahmen der Arbeit zu untersuchende edelmetall-dotierte Fischer-Tropsch-Katalysator sollte idealerweise einen Co-Gehalt von $10 \text{ Gew.}\%$ und einen Platingehalt von $0,03 \text{ Gew.}\%$ bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators besitzen. Als Träger wurden zylinderförmige $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pellets (Gesamtmasse ca. 1 kg) der Firma *Sasol Germany GmbH* mit einem Durchmesser und einer Länge von 5 mm verwendet. Zur Aufbringung der aktiven Komponenten auf den mesoporösen Träger wurde eine Imprägnierlösung hergestellt. Hierfür wurden 1 kg Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 2 g Tetraaminplatin(II)-nitrat ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_3)_2$) in $900 \text{ ml H}_2\text{O}$ gelöst. Die zylindrischen Al_2O_3 -Pellets wurden der Imprägnierlösung chargenweise

zugegeben. Um eine vollständige Füllung der Poren sowie eine homogene Verteilung der Metalle zu gewährleisten, wurden die Pellets evakuiert und rotiert. Nach vollständiger Trocknung der imprägnierten Trägerkomponente an Luft bei Raumtemperatur folgte die Ausheizung des chemisch gebundenen Stickstoffs durch Kalzinierung. Dabei wurden die Pellets in einem Kalzinierungssofen (Festbett) mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt und bei einer Endtemperatur von 360°C für 3 h mit Luft beaufschlagt.

Der im Rahmen der Arbeit untersuchte edelmetall-dotierte Kobaltkatalysator besteht aus einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger, auf welchem Platin und Kobalt dispergiert vorliegen. Eine Übersicht über die spezifischen Eigenschaften des Katalysators ist in Tabelle 4.1 zu finden. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die genannten Eigenschaften stark vom jeweiligen Imprägnierverfahren und der Katalysatorvorbehandlung (Kalzinierungsverfahren und -temperatur) abhängen. Zusätzlich besitzt die vor der erstmaligen Inbetriebnahme des Katalysators durchzuführende Reduktion einen Einfluss auf die Metallpartikelgröße, auf die Dispersion und damit auch auf die Aktivität.

Tab. 4.1: Eigenschaften des zylinderförmigen Kobaltkatalysators bei einer vorhergehenden Kalzinierung bei 360°C an Luft in einem Festbett.

Parameter	Wert
chemische Zusammensetzung	0,031 Gew.-% Platin 10 Gew.-% Kobalt Rest $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Geometrie Grobkorn ($l_P \times d_P$)	$5 \times 5 \text{ mm}$
Geometrie Feinkorn (d_P)	$< 150 \mu\text{m}$
BET-Oberfläche	$182 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$
kumuliertes Porenvolumen (BJH-Methode)	$0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$
mittlerer Porendurchmesser	7 nm
Porosität im oxidierten Zustand ε_p	0,53
scheinbare Katalysatordichte ρ_{schein}	1600 kg m^{-3}
Feststoffdichte des Katalysators ρ_{Kat}	3060 kg m^{-3}

4.5 Versuchsauswertung

4.5.1 Bestimmung von Messgrößen und daraus abgeleitete Größen

Die innerhalb der Versuche bestimmten Größen sind in Tab. 4.2 aufgelistet. Aus diesen Messgrößen lassen sich nach deren Auswertung wiederum weitere Größen berechnen, die im Folgenden aufgelistet und kurz beschrieben werden.

▷ Gesamtvolumenstrom

Der Gesamtvolumenstrom wird innerhalb der Untersuchungen über einen Seifenblasenströ-

mungsmesser bestimmt und auf Standardbedingungen (1 bar, 0 °C) bezogen. Die Zustandsänderung eines Volumenstroms aufgrund von Druck und Temperatur berechnet sich nach dem idealen Gasgesetz nach:

$$\dot{V}_0 = \dot{V}_1 \cdot \frac{T_1}{T_0} \frac{p_0}{p_1} \quad (4.6)$$

Ist der Gesamtvolumenstrom zu groß ($> 100 \text{ l h}^{-1}$) kann er direkt nicht genau genug bestimmt werden. Die hierfür entwickelte alternative Methode wird im Anhang A.1.2 detailliert erläutert. Dabei sei anzumerken, dass bezüglich dieser indirekten Bestimmung des Gesamtvolumenstroms der Gasanalysenwert des CO-Sensors verwendet wurde, da dieser Messwert besonders stabil war und nur marginalen Schwankungen unterlag.

Tab. 4.2: Zusammenfassung der für die Versuchsauswertung wichtigen Messgrößen.

Messgröße	Symbol
Kobaltmasse	m_{Co}
Reaktortemperatur	T
Reaktordruck	p
Messwerte der Gasanalyse	y_i
Peakfläche einer einzelnen Kohlenstoffverbindung i	A_i
Standardvolumenstrom N_2	$\dot{V}_{N_2, Standard}$
Gesamtmasse an Kohlenwasserstoffen	m_{KW}
Massenstrom an Cyclopropan (interner Standard)	$\dot{m}_{C_3H_6}$
Versuchszeit	t

► **Modifizierte Verweilzeit**

Um verschiedene Untersuchungen mit unterschiedlich eingesetzten Mengen an Kobalt vergleichen zu können, wird die modifizierte Verweilzeit τ^* eingeführt. Die modifizierte Verweilzeit definiert sich über das Verhältnis aus Kobaltmasse und Gesamtvolumenstrom unter Betriebsbedingungen.

$$\tau^* = \frac{m_{Co}}{\dot{V}_{ges}(p, T)} \quad (4.7)$$

► **Umsatzgrad**

Der Umsatzgrad χ bestimmt sich über den Quotienten aus der Differenz der Ein- und Ausgangsmolenströme und der Eingangsmolenströme:

$$\chi_i = \frac{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \quad (4.8)$$

Die Stoffmengenströme \dot{n}_i berechnen sich dabei aus dem Gesamtvolumenstrom $\dot{V}_{ges}(p, T)$ unter Betriebsbedingungen und der jeweiligen Konzentration c_i ($\dot{n}_i = c_i \cdot \dot{V}_{ges}(p, T)$), welche sich aus dem Messwert der Gasanalyse y_i und der Gesamtkonzentration aller Synthesegase $c_{syngas}(p, T)$ errechnet ($c_i = y_i \cdot c_{syngas}(p, T)$).

▷ **Reaktionsrate**

Die Reaktionsrate bezüglich dem Verbrauch an Edukten i und der Bildung an Produkten j wird immer auf die Masse an Kobalt bezogen angegeben:

$$r_{i \text{ bzw. } j} = \frac{c_{i \text{ bzw. } j, ein} - c_{i \text{ bzw. } j, aus}}{\tau^*} = \frac{\Delta c_{i \text{ bzw. } j}}{\tau^*} \quad (4.9)$$

Strenggenommen handelt es sich bei der experimentell ermittelten Reaktionsrate um eine integrale Reaktionsrate, da diese über die gesamte Schüttungslänge bestimmt wird. Da im Rahmen der Arbeit jedoch bei Umsätzen $< 20\%$ gearbeitet wurde, kann ein Einfluss möglicher Konzentrationsgradienten über der Katalysatorschüttung auf die Reaktionsrate ausgeschlossen werden (siehe auch dazu Kapitel 5.1.1.2). Die experimentell bestimmte Reaktionsrate kann daher als differentiell betrachtet werden.

▷ **Ausbeute**

Die Ausbeute eines Produktes j ist definiert als der Quotient aus dem Stoffmengenanteil des bei der Reaktion gebildeten Produktes j und dem Edukteingangsstoffmengenstrom der jeweiligen Kohlenstoffquelle (CO und / oder CO₂):

$$A_j = \frac{\dot{n}_{j,aus} - \dot{n}_{j,ein}}{\dot{n}_{CO,ein} \text{ bzw. } CO_{2,ein}} \quad (4.10)$$

▷ **Selektivität**

Die Selektivität eines Reaktionsproduktes j berechnet sich aus dem Verhältnis der gebildeten Menge an Produkt j zur verbrauchten Menge an Kohlenstoff und kann über das Verhältnis aus Ausbeute und Umsatz ausgedrückt werden. Für ein konventionelles Synthesegas (H₂/CO/N₂) ist die Selektivität folgendermaßen definiert:

$$S_j = \frac{\dot{n}_{j,aus} - \dot{n}_{j,ein}}{\dot{n}_{CO,ein} - \dot{n}_{CO,aus}} = \frac{A_j}{\chi_{CO}} \quad (4.11)$$

Die Selektivität ist, wenn nicht anders vermerkt, auf den in Form von CO eingebrachten Kohlenstoff bezogen (%_C). Die Selektivitäten bezüglich CO₂ und CH₄ werden über die

Gasanalyse bestimmt. Die Selektivitäten gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen werden über die chromatographische Auswertung ermittelt. Die hierfür entwickelte Methodik findet sich im Anhang A.1.3.

▷ **Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α**

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α gilt als Maß für die Selektivität hin zu langkettigen Kohlenwasserstoffen (Wachse: C₂₀₊). Zur Bestimmung dieser Größe wurden daher die bei Raumtemperatur flüssigen und festen Produkte analysiert. Die gaschromatographische Auswertung fand bis zu einer Kettenlänge von C₄₈ statt, da größere Kohlenwasserstoffverbindungen sich sogar in dem Lösungsmittel Toluol kaum lösen. Die genaue Methodik zur Analyse der flüssigen Produktfraktion ist im Anhang A.1.1 und A.1.3 aufgeführt. Die dabei ermittelten normierten Stoffmengen n_i werden anschließend, wie in Kapitel 2.1.3.3 beschrieben, logarithmisch gegenüber ihrer C-Zahl aufgetragen. Auf diese Weise kann α direkt aus der Steigung der Geraden bestimmt werden (siehe Gl. (2.5)). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass innerhalb der Versuche mit hohen H₂- und geringen CO-Konzentrationen die Menge an flüssigen Produkten sehr gering war. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit musste deshalb über eine alternative Methode bestimmt werden, welche im Anhang A.1.6 genau erläutert wird.

4.6 Reaktionskinetische Auswertung

Die formalkinetische Auswertung erfolgte über Potenzansätze oder erweiterte Ansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood. Dabei werden die zur Modellierung der experimentellen Daten notwendigen kinetischen Parameter ermittelt (Reaktions- und Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten (k_0 , K_0), Aktivierungsenergie (E_A), Adsorptionsenthalpie (Q_0), Reaktionsordnungen von CO und H₂ (m , n)).

4.6.1 Reaktionskinetische Auswertung über Potenzansätze

Formalkinetische Potenzansätze dienen der mathematischen Beschreibung der Geschwindigkeit einer Reaktion ohne dabei die genauen Vorgänge auf der Oberfläche des Katalysators zu kennen bzw. zu berücksichtigen. Damit besitzen sie zwar eine mathematische Berechtigung, haben jedoch keinen physikalischen Hintergrund und werden für die Beschreibung der experimentell bestimmten kinetischen Daten über das Rechenmodell in Kapitel 5 dieser Arbeit nicht verwendet. Als Ergänzung ist die Beschreibung der Reaktionskinetik mit Potenzansätzen im Anhang A.2.3.1 aufgeführt. Formalkinetische Potenzansätze bieten allerdings auch den Vorteil, dass komplexe Reaktionsnetzwerke durch sie beschrieben werden können. Ein Potenzansatz für die Reaktion zweier Edukte A und B lautet:

$$r_A = -\frac{\partial \dot{n}_A}{\partial m_{Co}} = -\frac{\partial c_A}{\partial \tau^*} = k_A(T) \cdot c_A^m \cdot c_B^n \quad (4.12)$$

Dabei stellt $k_A(T)$ die massenbezogene temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dar und wird über einen Arrheniusansatz beschrieben:

$$k_A(T) = k_{A,0} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.13)$$

Durch Logarithmierung von Gleichung (4.13) können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{A,0}$ aus dem Achsenabschnitt und die Aktivierungsenergie E_A aus der Steigung graphisch bestimmt werden.

$$\ln k_A(T) = \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_{A,0} \quad (4.14)$$

Zur Bestimmung der Reaktionsordnungen m und n muss Gl. (4.12) umgeschrieben werden. Bei sehr kleinen Umsätzen ($\chi_A \rightarrow 0$) können die Konzentrationen der Komponenten A und B (hier: CO und H₂) gleich den Eingangskonzentrationen gesetzt werden und Gl. (4.12) integriert werden:

$$\int_{c_{A, \text{ein}}}^{c_A} dc_A = -k_A(T) \cdot c_{A, \text{ein}}^m \cdot c_{B, \text{ein}}^n \cdot \int_0^{\tau^*} d\tau^* \quad (4.15)$$

Nach Integration und Substitution erhält man folgenden Ausdruck:

$$\chi_A = k_A(T) \cdot c_{A, \text{ein}}^{m-1} \cdot c_{B, \text{ein}}^n \cdot \tau^* \quad (4.16)$$

Gleichung (4.16) kann nun unter Voraussetzung einer konstanten Konzentration der Komponente A oder B umgestellt werden. Durch Logarithmieren erhält man folgenden linearen Zusammenhang:

$$\ln \left(\frac{\chi_A}{\tau^*} \right) = (m-1) \ln c_{A, \text{ein}} + \ln(k_A(T) \cdot c_{B, \text{ein}}^n) \quad (4.17)$$

bzw.

$$\ln \left(\frac{\chi_A}{\tau^*} \right) = n \ln c_{B, \text{ein}} + \ln(k_A(T) \cdot c_{A, \text{ein}}^{m-1}) \quad (4.18)$$

Durch doppeltlogarithmische Auftragung von Gl. (4.16) und Gl. (4.17) können die Ordnungen m (bzgl. CO) und n (bzgl. H_2) aus der Steigung der Geraden graphisch abgeleitet werden.

4.6.2 Reaktionskinetische Auswertung auf der Basis von Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen

Im Gegensatz zu den zuvor behandelten Potenzansätzen betrachten formalkinetische Ansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood auch die physikalisch-chemischen Vorgänge (z.B. Adsorption der Reaktanden) auf der Oberfläche des Katalysators. Demnach besitzen solche Ansätze neben der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_A(T)$ eine oder mehrere temperaturabhängige Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten $K_i(T)$. Diese Konstanten befinden sich im Nenner des kinetischen Ansatzes, dem sogenannten Hemmterm. Geht die Konzentration der Kohlenstoffquelle bedingt durch die Reaktion gegen „0“ nimmt die Reaktionsrate ebenfalls ab. Die allgemeine Form der Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood-Typ bezüglich einer Spezies A lautet wie folgt:

$$r_A = \frac{k_A(T) \cdot c_A^m \cdot c_B^n}{(1 + \sum_i K_i(T) c_A^{m_i} c_B^{n_i})^a} \quad (4.19)$$

Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Ansätze beschränken sich auf nur eine Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante je Ansatz (CO). So können über lineare Regression von Gl. (4.20) alle temperaturabhängigen Konstanten bestimmt werden.

$$r_A = \frac{k_A(T) \cdot c_A^m \cdot c_B^n}{(1 + K_A(T) \cdot c_A^m)^a} \quad (4.20)$$

Die Linearisierung von Gleichung (4.20) lautet demnach:

$$\left(\frac{\tau^* \cdot c_B^n}{\chi_A \cdot c_A^{1-m}} \right)^{1/a} = \frac{K_A(T)}{k_A(T)^{1/a}} \cdot c_A^m + \frac{1}{k_A(T)^{1/a}} \quad (4.21)$$

Durch die Auftragung des Ausdrucks auf der linken Seite der Gleichung über der Konzentration erhält man aus dem y-Achsenabschnitt zunächst $k_A(T)$ und anschließend aus der Steigung der Geraden $K_A(T)$. Analog zu Gleichung (4.14) lassen sich bezüglich der temperaturabhängigen Reaktions- und Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten aus den zugehörigen Arrheniusdiagrammen die Häufigkeitsfaktoren $k_{A,0}$ und $K_{A,0}$ sowie die Aktivierungsenergie E_A und die Adsorptionenthalpie Q_0 bestimmen.

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die experimentell erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert und anschließend mit den Berechnungsergebnissen eines mathematischen Einzelpartikelmodells verglichen. Es werden zunächst Ergebnisse am aufgemahlten Korn ($d_p < 150 \mu\text{m}$) unter intrinsischen Reaktionsbedingungen näher erläutert. Dabei soll im Kapitel 5.1 das Referenzsystem unter Einsatz eines konventionellen Synthesegases bestehend aus Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoff (N_2) untersucht werden. Anschließend wird in Kapitel 5.2 gezeigt, inwiefern Kohlendioxid (CO_2) als Bestandteil im Synthesegas die jeweiligen Reaktionsraten und Selektivitäten beeinflusst. In Kapitel 5.3 werden die Ergebnisse mit technischen Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser von 5 mm vorgestellt. Hier wird der Einfluss der Porendiffusion auf die Reaktion der Synthese durch Experimente unter Verwendung von konventionellem Synthesegas dargestellt. In Kapitel 5.4 werden die aus Kapitel 5.1 und 5.2 gewonnenen intrinsischen Parameter zur Entwicklung eines mathematischen Einzelpartikelmodells implementiert. Durch Integration sich lokal verändernder Konzentrations-, Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile im Katalysatorpartikel wird die durch Porendiffusionshemmung beeinflusste effektive Kinetik abgebildet. Des Weiteren soll experimentell sowie über das Rechenmodell geklärt werden, ob unter diffusionslimitierten Reaktionsbedingungen ein Umsatz an CO_2 im CO -armen Kern des Partikels stattfindet und ob sich eine mögliche Umsetzung auf die effektive Methanselektivität auswirkt. Durch eine Variation des Partikeldurchmessers sowie des Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid unter Verwendung eines CO_2 -reichen Synthesegases soll mithilfe des mathematischen Modells geklärt werden, ob unter industriellen Tieftemperatursynthesebedingungen die Umsetzung von Kohlendioxid hinsichtlich dem Einfluss auf Produktselektivitäten eine Rolle spielt.

5.1 Untersuchungen zur intrinsischen Kinetik unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases

Die Untersuchungen zur intrinsischen Reaktionskinetik (aufgemahlener Katalysator: $d_p < 150 \mu\text{m}$) unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$) umfassen neben einer Umsatzvariation eine umfangreiche Partialdruckvariation an Kohlenmonoxid und Wasserstoff zur Bestimmung wichtiger kinetischer Parameter und zur Validierung des Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese. Aufgrund der hohen Aktivität des Platin-dotierten Kobaltkatalysators wurde die Katalysatorschüttung mit Quarzsand verdünnt, um isotherme Reaktionsbedingungen zu gewährleisten (siehe auch dazu Kapitel 4.2)

5.1.1 Einfluss des Umsatzgrades auf die Aktivität und Selektivität der Synthese

Die Variation des Umsatzes durch die Änderung der modifizierten Verweilzeit dient der Bestimmung eines sogenannten „Grenz“-Umsatzes bis zu welchem kein Einfluss auf die intrinsische Reaktionsrate der CO-Umsetzung und der Produktselektivität zu beobachten ist. Die Einstellung unterschiedlicher modifizierter Verweilzeiten erfolgte über eine Variation des Gesamtvolumenstroms und der Katalysatormasse. Um hohe Ausbeuten an flüssigen Reaktionsprodukten zu gewährleisten, wurde ein stöchiometrisches Synthesegas ohne zusätzliche Stickstoffkomponente eingesetzt (nur H_2 und CO). Die Umsatzvariation wurde jeweils für eine Betriebstemperatur von 220 °C und 240 °C durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur ebenfalls zu charakterisieren.

5.1.1.1 Einfluss des Umsatzgrades auf die Selektivität der Synthese

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Umsatzes auf die Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese untersucht. Näher betrachtete Größen sind dabei die Selektivität zu Methan, die Selektivität zu Alkoholen sowie das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis der Gas- und Flüssigphase. Die Selektivität zu Methan sowie die Selektivität zu Alkoholen ist in Abb. 5.1 in Abhängigkeit des Umsatzes an CO dargestellt. Es ist eindeutig erkennbar, dass unter intrinsischen Bedingungen weder bei 220 °C noch bei 240 °C die Variation des Umsatzes einen Einfluss auf die Selektivität zu Methan (12 - 15 %C) und zu Alkoholen (2 - 6 %C) besitzt.

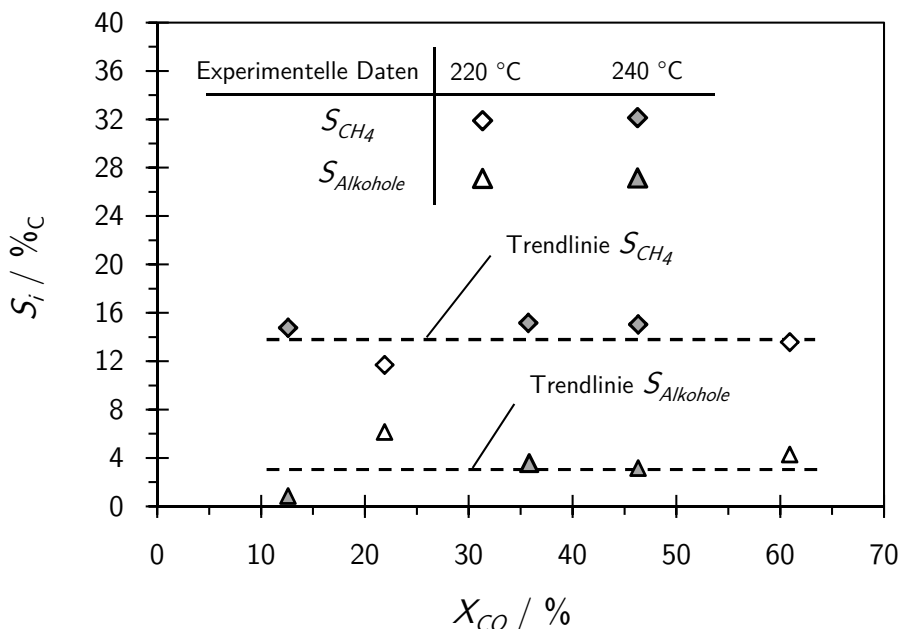


Abb. 5.1: Selektivität zu Methan und Alkoholen in Abhängigkeit des Umsatzes ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 20$ bar, $p_{CO} = 10$ bar, $\tau^* = 205 - 4285$ kg $_{CO}$ s m $^{-3}$, $d_p < 150$ μ m).

Aufgrund des sehr kleinen Partikeldurchmessers ($d_p < 150$ μ m) können Porendiffusionseinflüsse, die sonst zu Konzentrationsgradienten der Eduktgase im mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüll-

ten Partikel führen, ausgeschlossen werden. Bei einem Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis von 2 sowie einer schnelleren Diffusion von H_2 ($D_{H_2,fl} \approx 2,7 \cdot D_{CO,fl}$) im flüssigkeitsgefüllten Partikel stellt CO die reaktionslimitierende Komponente dar. Folglich resultiert aus den gegebenen Reaktionsbedingungen sowie dem kleineren Verhältnis von Diffusion zu Reaktion bezüglich Kohlenmonoxid ein exponentieller Anstieg des H_2 -zu-CO-Verhältnisses im Partikel (siehe Abb. 2.10). Ein erhöhter Kettenabbruch und somit eine erhöhte Selektivität zu Methan wären die Folge. Da unter intrinsischen Bedingungen jedoch keine intrapartikuläre Transportlimitierung vorliegt, ist eine erhöhte Methanselektivität aufgrund eines im Partikel lokal steigenden H_2 -Anteils somit nicht gegeben.

Die Alkohole besitzen bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese mit ca. 4 %_C einen nur sehr geringen Anteil am Produktspektrum. Da Alkohole aufgrund ihrer Polarität auch wasserlöslich sind, ist ein kleiner Anteil im Produktwasser der FTS zu erwarten. Durch eine Elementaranalyse der mit n-Hexan und Dichlormethan extrahierten organischen Verbindungen konnte Kaiser bei der eisenkatalysierten FTS einen Anteil von nahezu 5 Massenprozent an Kohlenwasserstoffverbindungen im Produktwasser nachweisen. Unter den organischen Verbindungen fanden sich fast ausschließlich lineare Alkohole von Ethanol bis Octanol sowie Ameisensäure und Propansäure [135]. Bei durchschnittlich ermittelten Massenbilanzen von 95 bis 98 %_C würde dies den fehlenden Anteil erklären und die kohlenstoffbasierte Massenbilanz schließen.

Zur Veranschaulichung eines für Kobalt „klassischen“ Produktspektrums ist in Abb. 5.2 das Chromatogramm der Flüssigphase (C_7 - C_{48}) bei einem Umsatz an Kohlenmonoxid von 46 % bei 240 °C angegeben (Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha_{ges} = 0,85$). Hier wird eindeutig ersichtlich, dass bei der kobaltkatalysierten FTS primär lineare Paraffine gebildet werden. So entstehen ab einer Kohlenstoffzahl von C_{17} fast ausschließlich n-Paraffine.

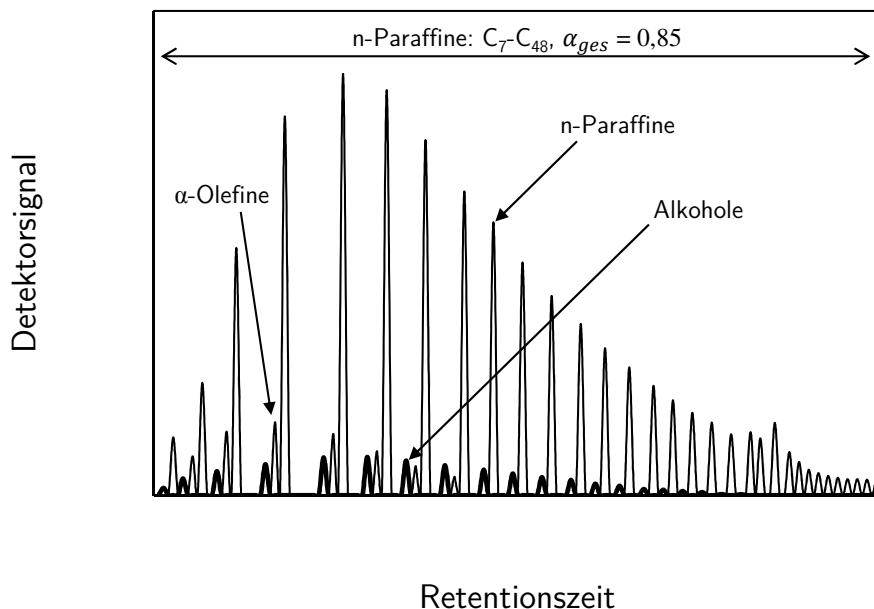


Abb. 5.2: Chromatogramm der Flüssigphase ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 20$ bar, $p_{CO} = 10$ bar, $T = 240$ °C, $\tau^* = 1096$ kg_{Co} s m⁻³, $\chi_{CO} = 46$ %, $d_p < 150$ μm).

Nach den n-Paraffinen besitzen die α -Olefine den zweitgrößten Anteil an der Flüssigphase, gefolgt von den Alkoholen. Des Weiteren werden in geringem Maße *cis*- und *trans*- β -Olefine gebildet, die jedoch aufgrund der gewählten Auflösung hier nicht zu erkennen sind. Die Bildung von verzweigten Kohlenwasserstoffen (Isomeren) findet ebenfalls kaum statt.

Durch Superpositionierung der Ergebnisse des Flüssigphasenchromatogramms und des Chromatogramms der Gasphase erhält man die Produktverteilung aller gebildeten Kohlenwasserstoffverbindungen (siehe Abb. 5.3). Die Modellierung der Kohlenwasserstoffmassenanteile erfolgt dabei über die massenbezogene Schulz-Flory-Verteilung mit einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_{ges} von 0,85, welche graphisch aus der logarithmischen Darstellung der Stoffmengenanteile über ihrer C-Zahl ermittelt wurde (siehe Gl. (2.5)). Die in Abb. 5.3 dargestellte Produktverteilung zeigt einen aus der Literatur bekannten charakteristischen Verlauf für die Existenz zweier α -Werte ($\alpha_1 = 0,7$ für $i < 8$ und $\alpha_2 = 0,895$ für $i > 12$, siehe auch Abb. 2.4) sowie die typischen Abweichungen der C_2 -Spezies und Methan von der SF-Verteilung mit nur einem α_{ges} (gestrichelte Linie). Wie die halblogarithmische Darstellung der normierten Massenanteile gegenüber ihrer Kohlenstoffzahl jedoch in Abb. 5.4 zeigt, bildet die SF-Verteilung mit nur einem α_{ges} die Massenanteile der Kohlenwasserstoffverbindungen im Mittel hinreichend genau ab. Die zu beobachtenden Abweichungen sind hauptsächlich auf die ungleiche Verteilung der Olefine zurückzuführen, deren Anteil im Bereich der Kohlenstoffzahlen von C_3 bis C_8 stark erhöht ist und ab einer C-Zahl von 8 rapide abfällt (siehe Abb. 5.6). Das aus der Verteilung der Olefine bestimmte α ergibt sich demnach zu 0,65. Ab einer C-Zahl von 15 ist ein chromatographischer Nachweis der Olefine nicht mehr möglich. Dieser Effekt kann durch die Readsorption und anschließende Hydrierung makromolekularer Olefine begründet werden, deren diffusiver Abtransport mit zunehmender Molekülgröße und mit einer erhöhten Verweilzeit (siehe Versuchsbedingungen) abnimmt [159]. Ein sekundäres Kettenwachstum kann durch die Readsorption langkettiger Olefine ebenfalls auftreten, wodurch zunehmend längerkettige n-Paraffine (Wachse) gebildet werden können [160]. Im Bereich der C_3 - bis C_8 -Kohlenwasserstoffverbindungen wird vermutet, dass auch bei hohen Verweilzeiten bezüglich der Molekülgrößen der C_3 - bis C_8 -Olefine ein geringer Diffusionswiderstand vorliegt und somit der Abtransport der jeweiligen Olefine nicht maßgeblich beeinträchtigt wird, sodass bereits desorbierte Olefine nicht readsorbieren. Der geringe Anteil von Ethen wird durch die hohe Reaktivität dieser Kohlenwasserstoffspezies erklärt, welche als Baustein in makromolekulare Kohlenwasserstoffe integriert werden kann oder als Initiator für den Kettenstart sowie das Kettenwachstum fungiert [161]. Aus Ethen werden kurz- und langkettige Kohlenwasserstoffprodukte gebildet, weshalb dessen Anteil am Produktspektrum sehr gering ist [162].

Die Massenanteile der Paraffine können mithilfe der SF-Verteilung und einem spezifischen α -Wert von 0,87 gut beschrieben werden (siehe Abb. 5.5). Lediglich bei Methan kommt es zu einer starken Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten Massenanteil und der SF-Verteilung. In der Literatur wird diese zu beobachtende erhöhte Methanselektivität mit der Existenz von für die Methanbildung spezifischen aktiven Phasen begründet, die ausschließlich die Reaktion zu CH_4 katalysieren [44]. Des Weiteren wird der Methanvorläuferspezies eine hohe Mobilität auf der Katalysatoroberfläche bescheinigt. Im Bereich der flüssigen Fraktion trat zwischen C_{27} und C_{30} eine leichte Erhöhung der Anteile der Kohlenwasserstoffe auf. Diese Erhöhung konnte auf den an dieser Stelle nur geringfügig zu beobachtenden „Schmierölpeak“ zurückgeführt werden, der chromatographisch auf die umliegenden C-Zahlen aufgetrennt wurde.

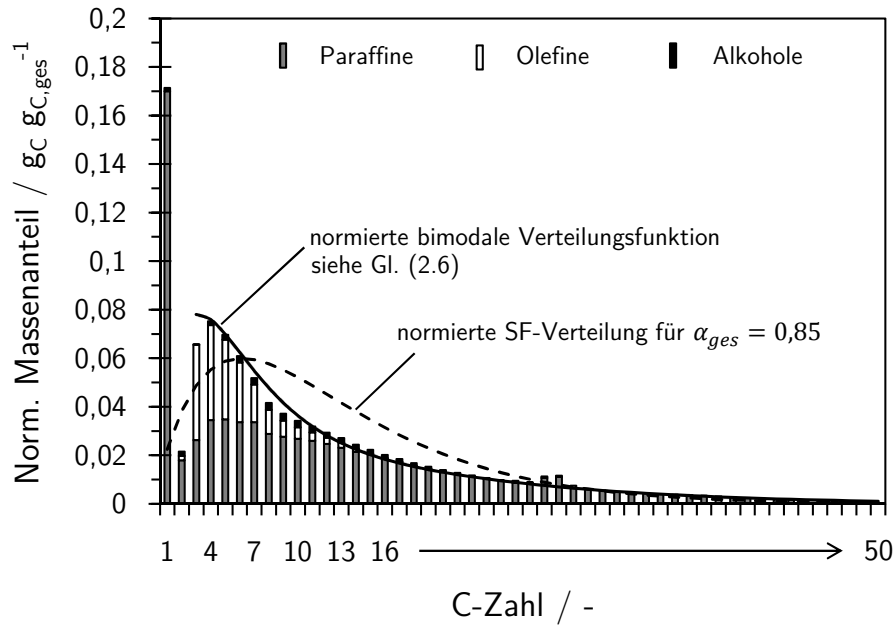


Abb. 5.3: Normierte Massenanteile an n-Paraffinen, Olefinen und Alkoholen in Abhängigkeit ihrer C-Zahl (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.2, $\sum w_i = 100\%$, $\alpha_1 = 0,7$ für $i < 8$ und $\alpha_2 = 0,895$ für $i > 12$, $\alpha_{ges} = 0,85$).

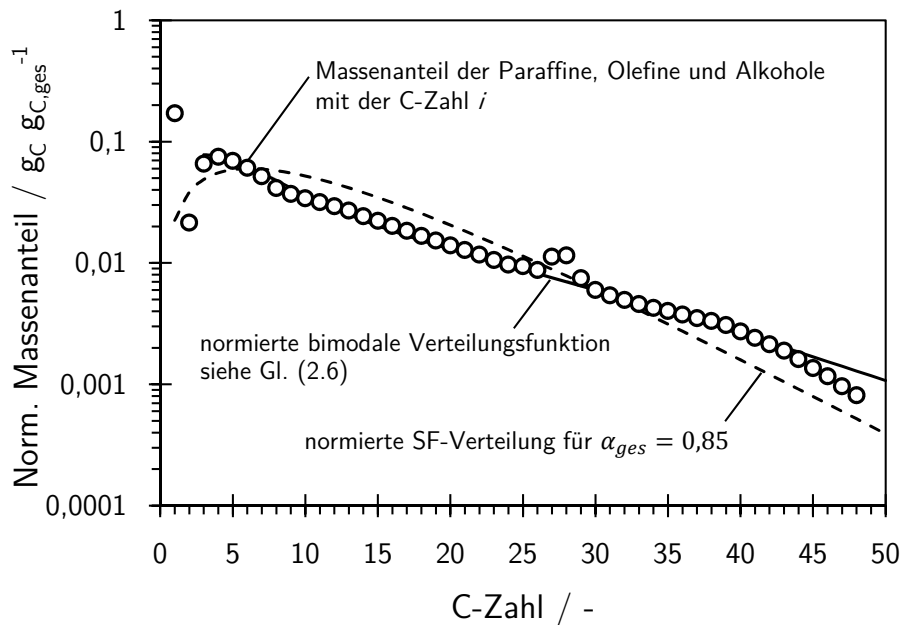


Abb. 5.4: Halblogarithmische Darstellung der normierten Massenanteile an n-Paraffinen, Olefinen und Alkoholen in Abhängigkeit ihrer C-Zahl (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.2, $\sum w_i = 100\%$, $\alpha_1 = 0,7$ für $i < 8$ und $\alpha_2 = 0,895$ für $i > 12$, $\alpha_{ges} = 0,85$).

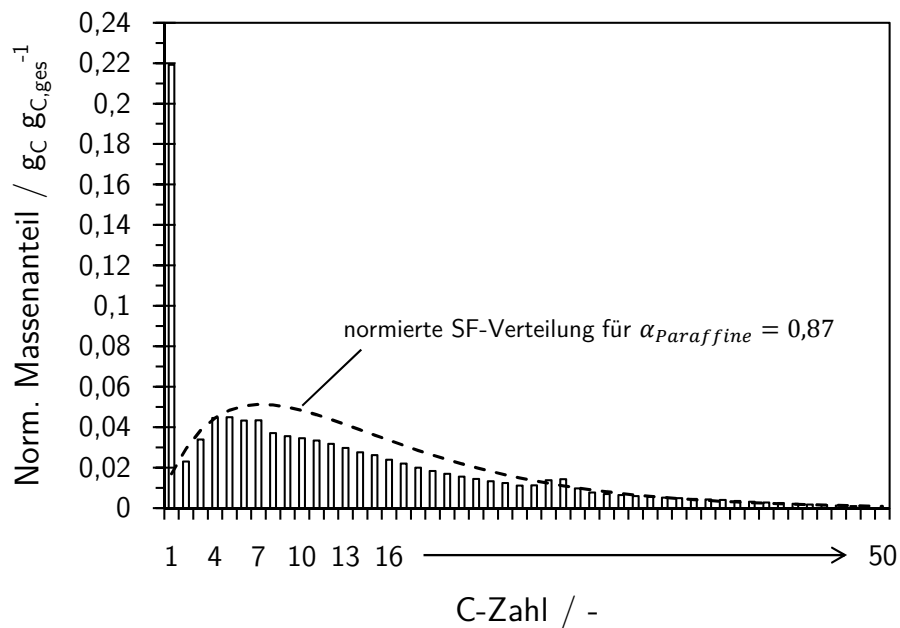


Abb. 5.5: Normierte Massenanteile an Paraffinen in Abhängigkeit ihrer C-Zahl (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.2, $\sum w_i = 100\%$, $\alpha_{Paraffine} = 0,87$).

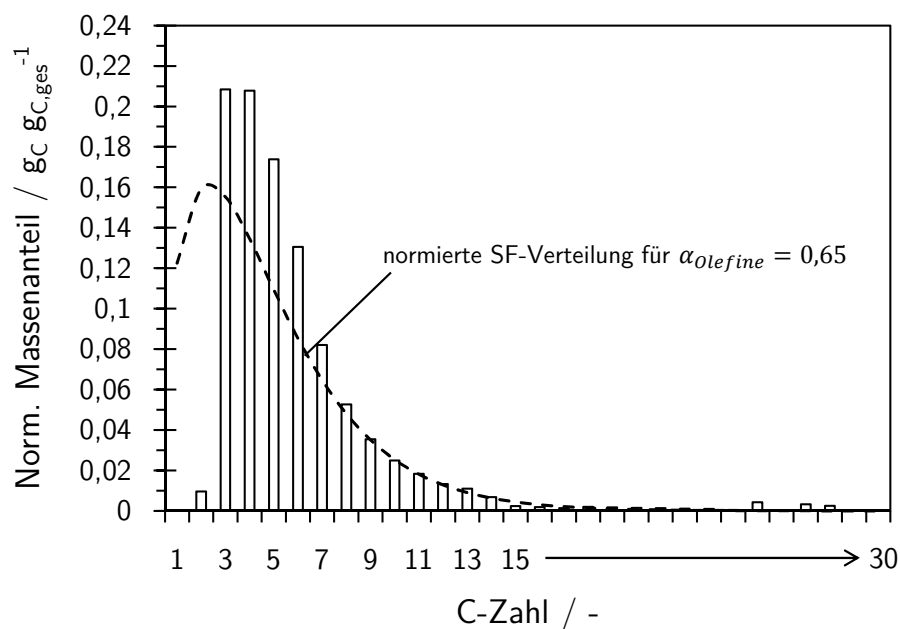


Abb. 5.6: Normierte Massenanteile an Olefinen in Abhängigkeit ihrer C-Zahl (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.2, $\sum w_i = 100\%$, $\alpha_{Olefine} = 0,65$).

Betrachtet man sich die in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 aufgeführten linearen Alkohole im Detail, werden bei einer nur auf Alkohol bezogenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von 0,81 (bestimmt aus der flüssigen Fraktion von C_5 bis C_{23}) überwiegend Alkohole mit einer Kettenlänge von C_6 bis C_{10} gebildet (siehe Abb. 5.7). Die im Produktwasser befindlichen Alkohole (insbesondere C_3 bis C_5) wurden dabei nicht analysiert [163]. Folglich ist genau im Bereich dieser C-Zahlen eine Lücke in der Produktverteilung zu beobachten. Aufgrund der fehlenden Anteile ergibt sich an dieser Stelle eine erhöhte Abweichung von der SF-Verteilung. Alkohole mit C-Zahlen $> C_{23}$ konnten gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.

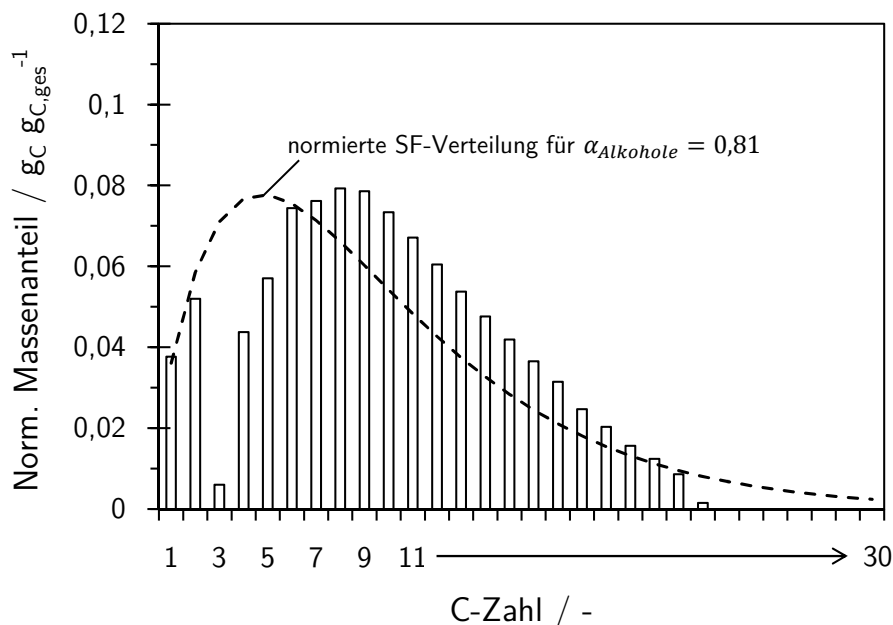


Abb. 5.7: Normierte Massenanteile linearer Alkohole in Abhängigkeit ihrer C-Zahl (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.2, $S_{Alkohole} = 3,15\%_C$, $\sum w_i = 100\%$, $\alpha_{Alkohole} = 0,81$).

Wie bereits oben diskutiert, bildet die Schulz-Flory-Verteilungsfunktion die experimentell bestimmten Massenanteile der Alkohole, Olefine und Paraffine im Mittel zwar hinreichend genau ab, liefert jedoch keine exakte Übereinstimmung. Eine genaue Modellierung der Massenanteile der Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer C-Zahl > 3 (die Abweichungen von Methan und Ethen sind zu stark ausgeprägt) ist über eine nicht-lineare Regression einer bimodalen Verteilungsfunktion mit zwei verschiedenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α_1 und α_2 gut möglich (siehe durchgezogene Linie in Abb. 5.3 und Abb. 5.4). Die Berechnungsvorschrift zur Modellierung der Massenanteile findet sich in Kapitel 2.1.3.3 in Gleichung (2.6). Die Massenanteile wurden mit einem α_1 von 0,7, einem α_2 von 0,895 und einer kritischen C-Zahl ξ von 9 abgebildet.

In Abb. 5.8 ist das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis (P/O-Verhältnis) in Abhängigkeit des Umsatzes graphisch dargestellt. Das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis vergleicht die Selektivität zu n-Alkanen mit der Selektivität zu n-Alkenen. Eine Erhöhung des Umsatzes wurde durch eine Verringerung des Volumenstroms (erhöhte Verweilzeit) erzielt. Mit zunehmendem Umsatz steigt das Verhältnis von Paraffinen zu Olefinen. Bei kleinen Volumenströmen (hohen Verweilzeiten) und dementsprechend hohen Umsätzen ist der externe Diffusionswiderstand für makromolekulare Kohlenwasser-

stoffe groß. Der diffusive Abtransport makromolekularer Olefine ist somit gering, sodass die Wahrscheinlichkeit einer Readsorption und anschließenden Folgereaktion steigt [159]. Die Readsorption dieser Olefine führt insbesondere zu einer vermehrten Hydrierung und erhöht damit den Anteil langkettiger n-Alkane am Produktspektrum. Folglich steigt das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis mit einer Erhöhung des Umsatzes bedingt durch eine Reduzierung des Gesamtvolumenstroms.

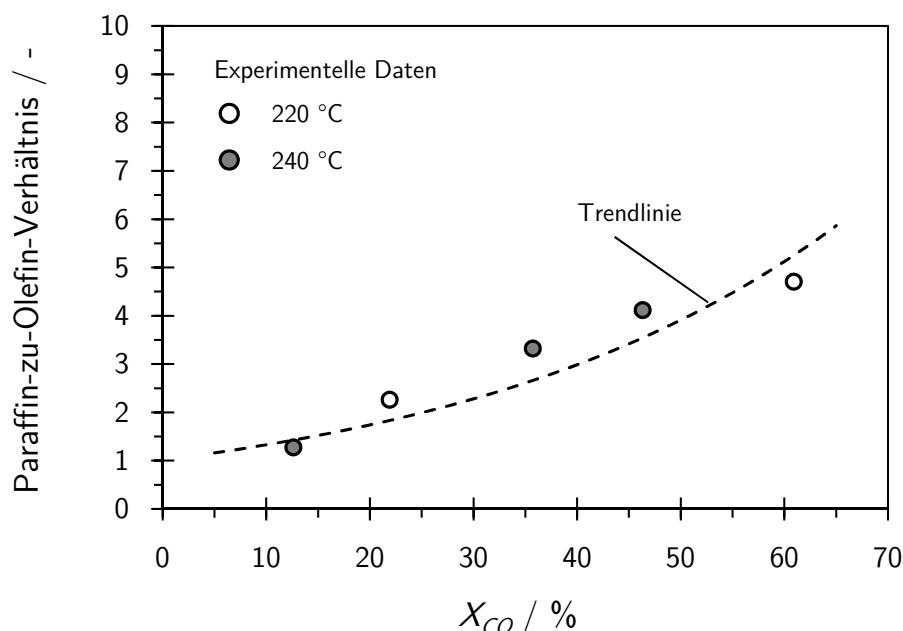


Abb. 5.8: Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis in Abhängigkeit des Umsatzes ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 20$ bar, $p_{CO} = 10$ bar, $\tau^* = 205 - 4285 \text{ kg}_{CO} \text{ s m}^{-3}$, $d_p < 150 \text{ } \mu\text{m}$).

5.1.1.2 Einfluss des Umsatzgrades auf die Aktivität der Synthese

Im Vorfeld der umfangreichen reaktionskinetischen Untersuchungen (siehe Kapitel 5.1.2) war es zur Identifizierung idealer Reaktionsbedingungen wichtig zu untersuchen bis zu welchem Umsatz kein Einfluss bezüglich der Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid feststellbar ist. In Abb. 5.9 ist die Reaktionsrate der CO-Umsetzung in Abhängigkeit des Umsatzgrades aufgetragen. Hier ist neben der experimentell ermittelten Reaktionsrate bei einer Betriebstemperatur von 240 °C ebenfalls die nach Gl. (5.1) und Gl. (5.2) berechnete Reaktionsrate an CO als Funktion des Umsatzes dargestellt. Dabei ist die berechnete Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid als Summe der CH_4 - und C_{2+} -Reaktionsrate definiert. Nach dem Verlauf der berechneten CO-Verbrauchsrate ist diese bis zu einem Umsatz von ca. 35 % konstant. Ein starker Abfall der experimentell ermittelten Reaktionsrate ist erstmals bei einem Umsatz $> 40 \%$ zu beobachten. Damit kann aus experimenteller Sicht der Einfluss des Umsatzgrades auf die Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid als eher gering eingestuft werden. Da jedoch der berechnete Verlauf der Reaktionsrate bereits bei Umsätzen $> 20 \%$ eine Absenkung der Reaktionsrate prophezeit, ist es demnach wichtig bei sehr kleinen Umsätzen (ca. 10 %) zu arbeiten um den Einfluss auf die Reaktionsrate gering zu halten. Allerdings kann aufgrund des geringen Einflusses des Umsatzes davon ausgegangen werden, dass bis zu Umsätzen von 20 % ein Einfluss auf die Reaktionsrate vernachlässigt werden kann.

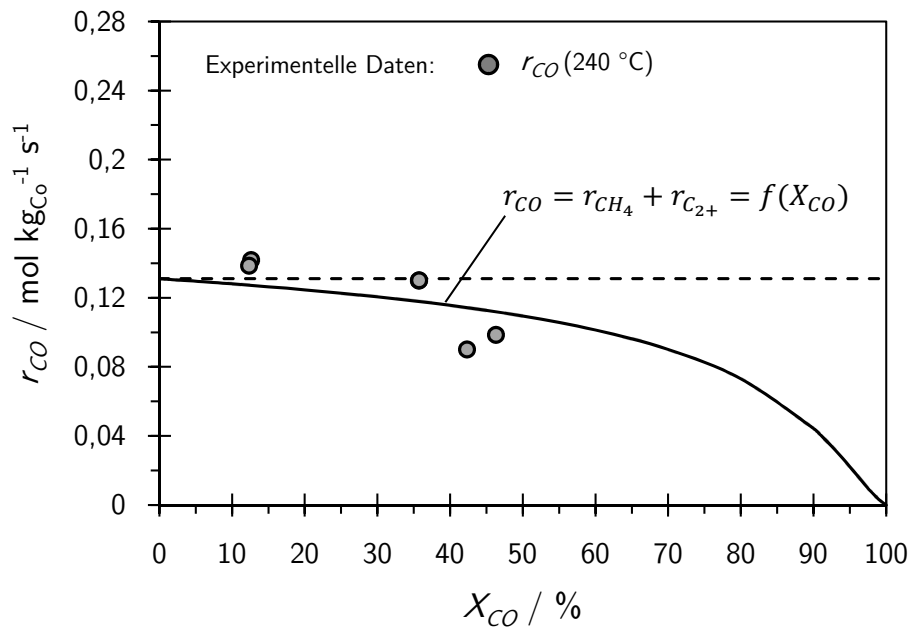


Abb. 5.9: Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid r_{CO} in Abhängigkeit des Umsatzes ($p_{ges} = 30 \text{ bar}$, $p_{H_2} = 20 \text{ bar}$, $p_{CO} = 10 \text{ bar}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $\tau^* = 205 - 4285 \text{ kg}_{CO} \text{ s m}^{-3}$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

5.1.2 Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik

Für die Gewährleistung intrinsischer Reaktionsbedingungen wurde ausnahmslos bei einem Umsatz von ca. 10 % gearbeitet, um mögliche Konzentrationsgradienten in der Katalysatorschüttung auszuschließen und somit eine beinahe differentielle Reaktionsrate zu erhalten. Ein Umsatz von 10 % konnte dabei durch die Variation der Volumenströme sowie der Katalysatormasse exakt eingestellt werden (siehe Kapitel 4.2: Versuchplanung Gl. (4.5)).

5.1.2.1 Variation der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid

Die Variation der Kohlenmonoxid-Eingangskonzentration diene neben der Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter ($k_{0,i}$, $K_{0,i}$, $E_{A,i}$, $Q_{0,i}$) primär dazu die Verarmung der limitierenden Komponente CO bei starkem Diffusionseinfluss im Katalysatorpartikel experimentell zu simulieren (siehe Kapitel 2.6.2.2). Aufgrund einer starken Porendiffusionshemmung kommt es im Partikel zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten, die zu einer exponentiellen Erhöhung des lokalen H_2 -zu-CO-Verhältnisses führen. Dieses Phänomen beeinflusst dabei lokale Reaktionsraten und Selektivitäten im Partikel und soll durch entsprechende Experimente nachgebildet und untersucht werden. Des Weiteren gilt bei der heterogen-katalysierten Fischer-Tropsch-Synthese an Kobalt der Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood als allgemein anerkannt, obwohl ein experimenteller Beweis in der Literatur bislang fehlt. Diese Ansätze basieren auf einer dissoziativen Adsorption von H_2 und einer anschließenden bimolekularen Hydrierung, wobei unterschiedliche geschwindigkeitslimitierende Schritte angenommen werden können (siehe Kapitel 2.5). Die starke Adsorption von CO führt zu einer Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit. Da nach einem

Langmuir-Hinshelwood-basierenden Reaktionsmechanismus bei enormer Verarmung eines Reaktanden die Reaktionsrate formal null werden muss, war es ebenfalls Ziel der Untersuchungen einen Rückgang der Reaktionsraten bei sehr kleinen Eingangskonzentrationen an Kohlenmonoxid zu beobachten und damit den experimentellen Beweis für den vorausgesetzten Mechanismus zu liefern.

Die Variation der CO-Eingangskonzentration erfolgte bei einem konstanten H_2 -Partialdruck von 10 bar ($c_{H_2,g} = 250 \text{ mol m}^{-3}$) und einer sukzessiven Reduktion von Kohlenmonoxid durch Stickstoff im Synthesegas bei einem konstanten Betriebsdruck von 30 bar. Folglich wurde der CO-Partialdruck von 20 bar ($c_{CO,g} = 500 \text{ mol m}^{-3}$) auf 0,25 bar ($c_{CO,g} < 10 \text{ mol m}^{-3}$) im Synthesegas reduziert und durch Stickstoff ersetzt. Dadurch konnte das H_2 -zu-CO-Verhältnis im Synthesegas zwischen 0,5 und 40 variiert werden.

Einfluss der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid auf die Reaktionsrate der Methanisierung und der Bildung von Fischer-Tropsch-Produkten

Die Reaktionsrate der CO-Umsetzung r_{CO} wird als Summe der Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten ohne Methan $r_{C_{2+}}$ und der Methanisierungsrate r_{CH_4} definiert (siehe Gl. (5.1)). In Abb. 5.10 ist die Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration an CO abgebildet. Dabei führt eine Reduktion der CO-Eingangskonzentration zu einer Erhöhung der Bildungsrate. Dieser Effekt erklärt sich durch die starke Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Katalysatoroberfläche, wodurch eine Hemmung der Adsorption von Wasserstoff stattfindet, indem CO-Moleküle die katalytisch aktiven Zentren (Kobalt) blockieren. Bei weiterer Reduktion von Kohlenmonoxid im Synthesegas erreicht die Bildungsrate der Fischer-Tropsch-Produkte bei einer CO-Konzentration von 25 mol m^{-3} ihr Maximum und sinkt schließlich für noch kleinere CO-Konzentrationen. Somit bestätigt der Verlauf der experimentell bestimmten Bildungsraten für verschiedene Temperaturen die Annahme, dass die Reaktion der Fischer-Tropsch-Synthese auf der Basis des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft. Die Modellierung der experimentell bestimmten Reaktionsraten erfolgte nach Gl. (5.2) und den entsprechenden kinetischen Parametern aus Tab. 5.1 über einen LH-Ansatz nach Yates und Satterfield, bei dem die Adsorption von H_2 vernachlässigt wird. Begründet wird diese Vereinfachung dadurch, dass die Adsorption von H_2 wesentlich schwächer ausfällt als die von CO. Die temperaturabhängigen kinetischen Konstanten ($k_i(T)$, $K_i(T)$) können über lineare Regression, wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben, ermittelt werden. Aus den zugehörigen Arrheniusdiagrammen lassen sich bezüglich der temperaturabhängigen Reaktions- und Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten die Häufigkeitsfaktoren $k_{0,i}$ und $K_{0,i}$ sowie die Aktivierungsenergie $E_{A,i}$ und die Adsorptionseenthalpie $Q_{0,i}$ bestimmen.

$$r_{CO} = r_{CH_4} + r_{C_{2+}} \quad (5.1)$$

$$r_i = \frac{k_i(T) c_{CO}^m c_{H_2}^n}{(1 + K_i(T) c_{CO}^m)^a} = \frac{k_{0,i} e^{-\frac{E_{A,i}}{RT}} c_{CO}^m c_{H_2}^n}{(1 + K_{0,i} e^{-\frac{Q_{0,i}}{RT}} c_{CO}^m)^a} \quad (5.2)$$

Die ermittelten Werte für die genannten Parameter finden sich in Tab. 5.1. Die Abweichung der gemessenen Daten vom Modell für die Reaktionstemperaturen von 220 °C und 230 °C in Abb. 5.10 resultieren demnach aus den entsprechenden kinetischen Parametern.

Tab. 5.1: Kinetische Parameter bezüglich der Reaktionsratenansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood (Gl. (5.2)).

	CH ₄	C ₂₊
$k_{0,i}$	$1,9 \times 10^{12} \text{ }^a$	$3,37 \times 10^{10} \text{ }^b$
$K_{0,i}$	$0,44 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$0,018 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$E_{A,i}$	128 kJ mol^{-1}	141 kJ mol^{-1}
$Q_{0,i}$	$-15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	-4 kJ mol^{-1}
m	1	1
n	1,75	1
a	2,23	2

^a $\text{m}^{6,45} \text{ kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1,15}$

^b $\text{m}^6 \text{ kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

In Abb. 5.11 ist die Methanisierungsrate in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid dargestellt. Wie in Abb. 5.10 steigt auch hier die Reaktionsrate mit sinkender CO-Konzentration stark an. Allerdings konnte für Methan kein Rückgang der Reaktionsrate bei einer starken CO-Verarmung beobachtet werden, was auch an den extrem hohen Methanselektivitäten ($S_{CH_4} > 50 \text{ \%}_C$) bei $c_{CO,g} < 25 \text{ mol m}^{-3}$ liegen mag (siehe Abb. 5.14). Der mechanistische Beweis für die Gültigkeit des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes konnte somit nur für die Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten erbracht werden. Weiterhin unterscheidet sich der Reaktionsratenansatz der Methanisierung von der Bildung an Fischer-Tropsch-Produkten (C₂₊) in der Abhängigkeit vom H₂-Partialdruck und in der Hemmwirkung der CO-Adsorption auf die Methanisierungsreaktion (siehe Tab. 5.1). So konnte durch eine Variation der H₂-Eingangskonzentration bei konstanter CO-Eingangskonzentration ($c_{CO,g} = 80 \text{ mol m}^{-3}$) eine stärkere Abhängigkeit der Methanbildung von der Wasserstoffkonzentration nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.1.2.2). Die Methanbildungsrate besitzt demnach eine Reaktionsordnung von 1,75 bezüglich Wasserstoff. Ferner hemmt die CO-Adsorption die Methanbildung in höherem Maße als die Bildung der C₂₊-Produkte, weshalb der Exponent des Hemmterms einen Wert von 2,23 annimmt. Die gewählten Parameter wurden dabei nicht experimentell bestimmt, sondern stellen reine Fitparameter dar, die eine bessere Übereinstimmung von Modell und Messung erzielen sollen. Die Beurteilung der Güte der kinetischen Ansätze erfolgt mit Hilfe von Paritätsdiagrammen (siehe Abb. 5.12 und Abb. 5.13).

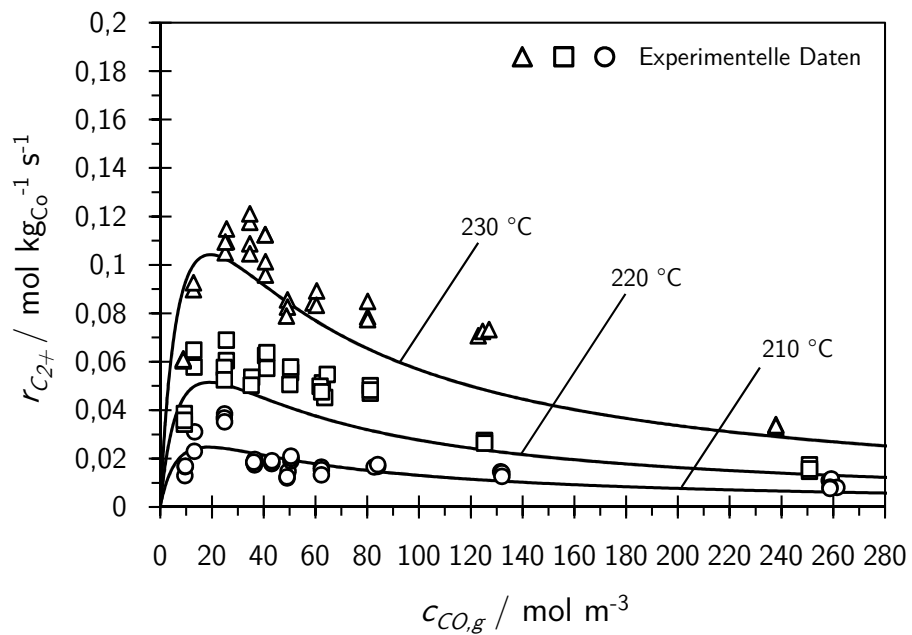


Abb. 5.10: Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten (C_{2+}) in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid ($p_{\text{ges}} = 30 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}+\text{N}_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 210 - 230 \text{ °C}$, $\tau^* = 6 - 14600 \text{ kg}_{\text{Co}} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 10 \%$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

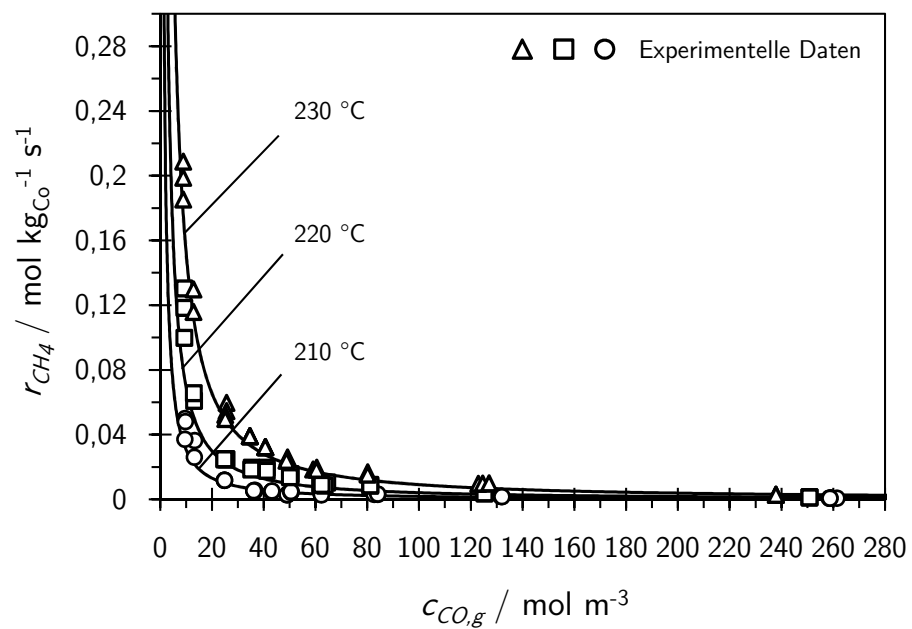


Abb. 5.11: Bildungsrate an Methan (CH_4) in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Durch eine Auftragung der experimentell bestimmten integralen Reaktionsraten und der modellierten Reaktionsraten im Paritätsdiagramm ist es möglich die Genauigkeit des kinetischen Modells graphisch darzustellen (siehe Abb. 5.12). Die im Diagramm abgebildeten experimentellen Werte sind für die C_{2+} - und CH_4 -Bildungsrate bezüglich dem gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ($c_{CO,g} = 9 - 500 \text{ mol m}^{-3}$) abgebildet und weisen bis auf wenige Ausnahmen bei sehr kleinen CO -Synthesegaskonzentrationen ($c_{CO,g} < 25 \text{ mol m}^{-3}$) Abweichungen von den modellierten Werten auf, die kleiner als 20 % sind. Im Bereich der Konzentrationen von $c_{CO,g} < 25 \text{ mol m}^{-3}$ führen bereits kleine Messungenauigkeiten zu einer erhöhten Abweichung vom Modell. Allerdings führen auch andere Ansätze wie Potenzansätze oder der reaktionskinetische Ansatz nach *Rautavuoma* und *van der Baan* (siehe Anhang A.2.3) zu großen Abweichungen im vorderen CO -Konzentrationsbereich ($> 30\%$). Die geringste Abweichung und damit beste Übereinstimmung von Messung und Modell lieferte der modifizierte Ansatz nach *Yates* und *Satterfield*. Folglich wurden genau diese Ansätze zur Beschreibung der intrinsischen Kinetik für den untersuchten Kobaltkatalysator ausgewählt.

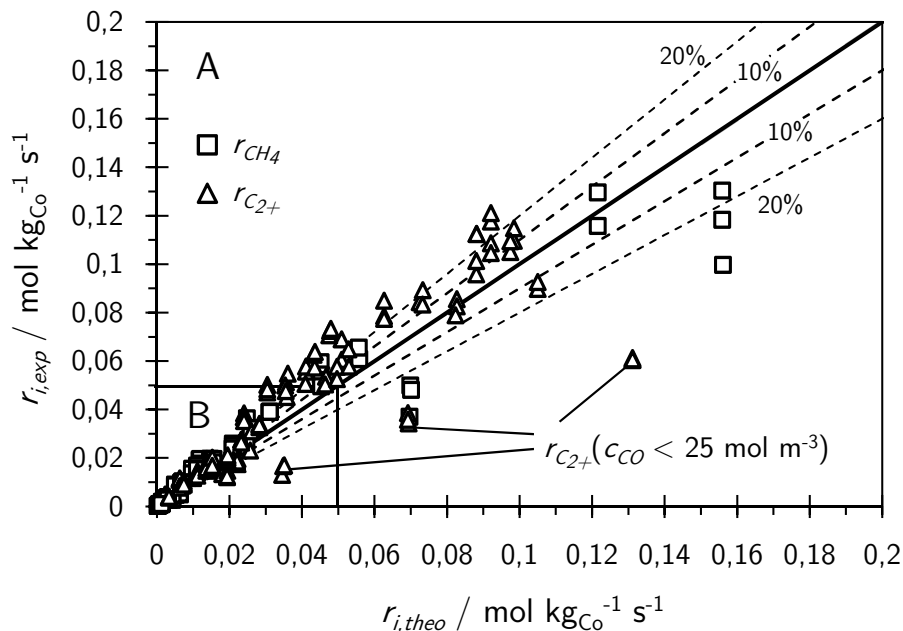


Abb. 5.12: Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte der reaktionskinetischen Ansätze der Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten und Methan (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Aufgrund der schlechten Auflösung im Bereich der Reaktionsraten r_i im Bereich von 0 bis $0,05 \text{ mol kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sei aus Abb. 5.12 zusätzlich ein Ausschnitt (B) gezeigt, der die Abweichung der Messung vom Modell detailliert darstellt. So ist in Abb. 5.13 deutlich zu erkennen, dass auch im Bereich kleiner Reaktionsraten der Großteil der gemessenen Werte weniger als 20 % vom jeweiligen Modellansatz abweicht. Allerdings wird auch ersichtlich, dass insbesondere für den Reaktionsratenansatz der C_{2+} -Produkte für den Bereich bis $r_i = 0,05 \text{ mol kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$ Abweichungen $> 20\%$ auftreten. Somit kann gesagt werden, dass insgesamt für die betrachteten Reaktionsraten eine überwiegend gute Übereinstimmung mit den jeweiligen Modellansätzen vorliegt.

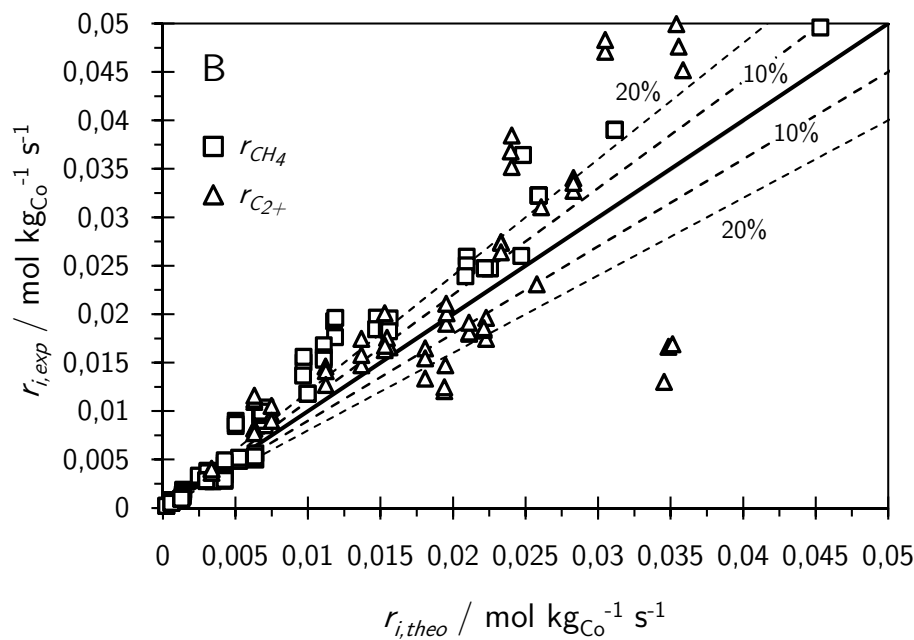


Abb. 5.13: Ausschnitt des Paritätsdiagramms zur Beurteilung der Güte der reaktionskinetischen Ansätze der Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten und Methan von $r_i = 0$ bis $0,05 \text{ mol kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Einfluss der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid auf die Selektivität der Synthese

Eine sinkende Konzentration von Kohlenmonoxid im Synthesegas und ein damit verbundener Anstieg des H_2 -zu- CO -Verhältnisses haben nicht nur einen Effekt auf die oben genannten Reaktionsraten, sondern beeinflussen ebenfalls die Selektivität zu Methan S_{CH_4} und zu langkettigen Kohlenwasserstoffen; letztere wird dabei über die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α beschrieben (siehe Abb. 5.14 und Abb. 5.16). Aufgrund der Reduktion der CO -Eingangskonzentration steigt die gaschromatographisch bestimmte Methanselektivität, beschrieben durch Gl. (5.3), in Abb. 5.14 stark an. Ferner ist die Selektivität zu Methan nur sehr gering von der Temperatur abhängig, wie ein vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.14 zeigt (siehe Abb. 5.15). Durch das steigende Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis wird die Kettenabbruchwahrscheinlichkeit adsorbierter Methyl-Gruppen stark erhöht und führt folglich zu einer vermehrten Bildung von Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Neben dem Verhältnis aus Methanisierungsrate und CO -Verbrauchsrate kann die Methanselektivität auch über ein modifiziertes Modell nach Vervloet (siehe Gl. (5.4)) abgebildet werden. Die entsprechenden Parameter der Gl. (5.4) sind in Tab. 5.2 aufgelistet.

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{r_{\text{CH}_4}}{r_{\text{C}_{2+}} + r_{\text{CH}_4}} = \frac{r_{\text{CH}_4}}{r_{\text{CO}}} \quad (5.3)$$

$$S_{CH_4} = 1 - \frac{1}{1 + k_\alpha \left(\frac{c_{H_2}}{c_{CO}} \right)^{\beta_i} \exp \left(\frac{\Delta E_A}{R} \left(\frac{1}{493,15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad (5.4)$$

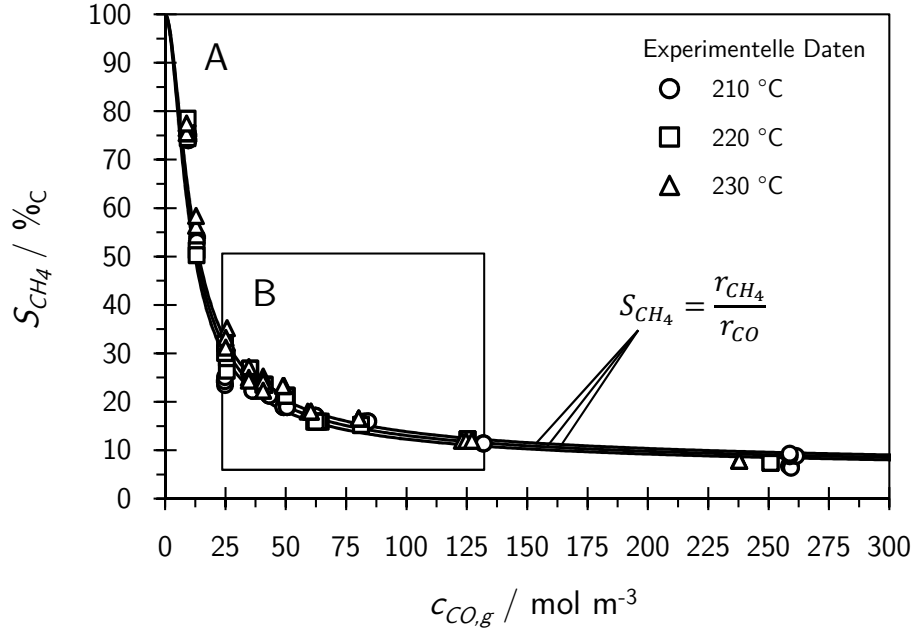


Abb. 5.14: Methanselektivität (modelliert nach Gl. (5.3)) in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Die Selektivität bezüglich langkettiger Kohlenwasserstoffe wird am besten durch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α ausgedrückt. Die gemessenen Datenpunkte wurden durch die Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe über eine Korrelation der C_{5+} -Selektivität bestimmt (Methodik siehe Anhang A.1.6). Dabei zeigt sich in Abb. 5.16 bei sehr kleinen CO-Konzentration im Synthesegas ($c_{CO,g} < 25 \text{ mol m}^{-3}$) ein starker Abfall der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Auch hier führt das erhöhte H_2 -zu-CO-Verhältnis zu einem verstärkten Kettenabbruch und damit vermehrt zu kurzkettigen Reaktionsprodukten, woraus kleinere α -Werte resultieren. Des Weiteren zeigt sich bei intrinsischen Reaktionsbedingungen für α eine nur schwache Temperaturabhängigkeit, weshalb aus experimenteller Sicht kein Trend abgeleitet werden konnte. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit kann sowohl durch ein Modell nach Vervloet beschrieben werden (siehe Gl. (5.5) und Abb. 5.16) als auch näherungsweise mit der Methanselektivität korreliert werden (siehe Anhang A.1.7: Gl. (A.18) und Abb. A.2).

$$\alpha = \frac{1}{1 + k_\alpha \left(\frac{c_{H_2}}{c_{CO}} \right)^{\beta_i} \exp \left(\frac{\Delta E_A}{R} \left(\frac{1}{493,15 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right)} \quad (5.5)$$

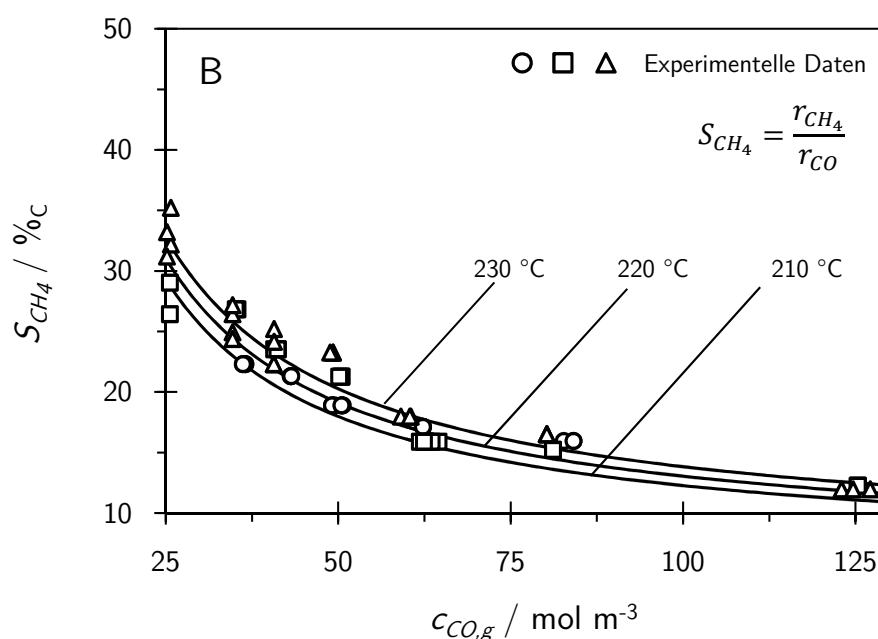


Abb. 5.15: Detaillierte Betrachtung der Methanselektivität (modelliert nach Gl. (5.3)) in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid in einem ausgewählten Konzentrationsbereich (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Das Modell nach *Vervloet* stellt α als Funktion des H_2 -zu-CO-Verhältnisses und der Temperatur dar und spiegelt die aus der Literatur bekannten Trends für α sehr gut wieder. Dementsprechend läuft bei sinkender Temperatur und sinkendem Synthesegasverhältnis α gegen ein Maximum von eins und nimmt bei steigender Temperatur und steigendem Synthesegasverhältnis einen minimalen Wert von null an. Die experimentell bestimmten Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten können durch das Modell sehr gut abgebildet werden (siehe Abb. 5.16). Die entsprechenden Parameter der Gl. (5.5) finden sich in Tab. 5.2.

Tab. 5.2: Parameter bezüglich der Selektivität zu Methan und α nach *Vervloet* für ein konventionelles Synthesegas (Gl. (5.5), Gl. (5.4)).

Selektivität	k_α	β_i	ΔE_α
CH_4 (Gl. (5.4))	0,0799	0,7948	40 kJ mol ⁻¹
α (Gl. (5.5))	0,1397	0,3436	40 kJ mol ⁻¹

Da es sich jedoch bei dem Modell nach *Vervloet* um eine vereinfachende Darstellung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit handelt, die nur für den vorliegenden Kobaltkatalysator bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen und einem konstanten Betriebsdruck von 30 bar Gültigkeit besitzt, wird in Abb. 5.17 gezeigt, dass die Selektivität zu Methan und zu langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen jedoch in komplexerer Art und Weise von den Eingangskonzentrationen der Reaktanden abhängig ist. In Abb. 5.17 wird der Betriebsdruck p_{ges} bei einem konstanten H_2 -zu-CO-Verhältnis von 2 variiert; die Selektivität zu Methan sowie α sind als Funktion der

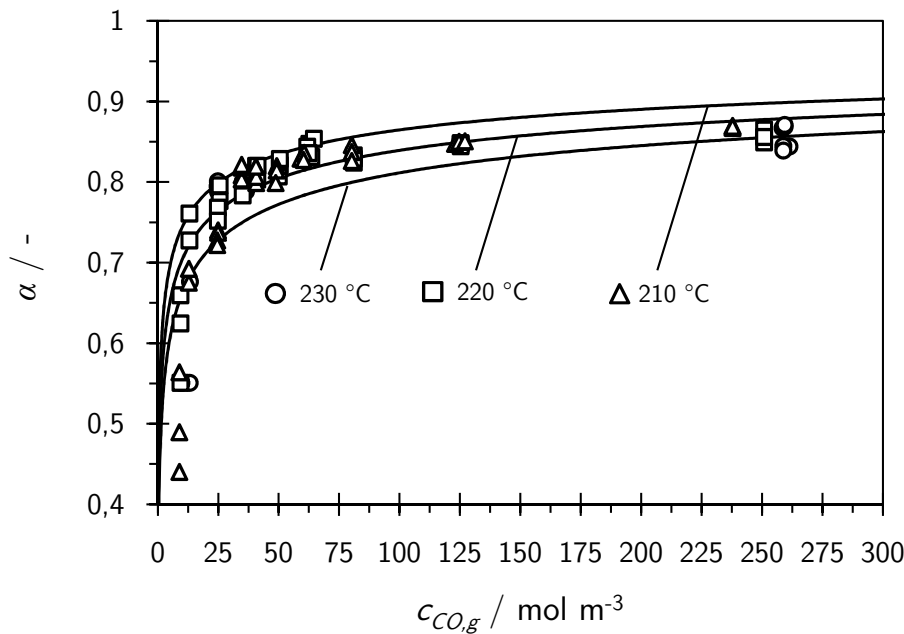


Abb. 5.16: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α (modelliert nach Vervloet, vgl. Gl. (5.5)) in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

CO-Konzentration im Synthesegas dargestellt. Bei sehr kleinen CO-Konzentrationen und geringem Betriebsdruck ($< 2 \text{ bar}$) kommt es in der Realität zu einer starken Verschiebung der Selektivitäten. Dabei steigt die Selektivität zu Methan stark an und es werden forciert kurzkettige Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei hohen Gesamtdrücken ($> 10 \text{ bar}$) wird ein Kettenabbruch weitestgehend unterdrückt, wodurch die Selektivität zu Methan und langkettigen Kohlenwasserstoffen sich nur noch geringfügig ändert. Das Modell nach Vervloet stellt die betrachteten Selektivitäten bezüglich dem jeweiligen Synthesegaseingangsverhältnis über dem gesamten Konzentrationsbereich als Mittelwert dar und bildet die jeweiligen Selektivitäten in einem großen Konzentrationsbereich, von 20 mol m^{-3} bis 400 mol m^{-3} ($p_{ges} = 2,4 - 48,2 \text{ bar}$), gut ab. Daher ist es gerechtfertigt, für die Beschreibung der lokalen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit im Partikel das Modell nach Vervloet zu verwenden. Abschließend sei gezeigt, dass sich ein erhöhtes H_2 -zu-CO-Verhältnis nicht nur auf die Kettenlänge der gebildeten Produkte auswirkt, sondern auch eine Verschiebung der Kohlenwasserstoffproduktselektivitäten bewirkt. Die Charakterisierung dieses Effekts erfolgt über das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis (P/O-Verhältnis) der Gasphase (C_2 - C_6 -Kohlenwasserstoffe) (siehe Abb. 5.18). Aufgrund des steigenden H_2 -zu-CO-Verhältnisses im Synthesegas resultiert eine verstärkte Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Des Weiteren verhindert ein erhöhter CO-Partialdruck die Readsorption bereits desorbierter Olefine. Durch die sinkende Konzentration an Kohlenmonoxid im Synthesegas wird demnach die Readsorption von Olefinen begünstigt, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer anschließenden Hydrierung aufgrund des erhöhten H_2 -zu-CO-Verhältnis stark zunimmt. Als Folge dessen nimmt das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis ebenfalls zu. Dieser Sachverhalt ist exemplarisch in Abb. 5.18 für eine Reaktionstemperatur von 230°C dargestellt.

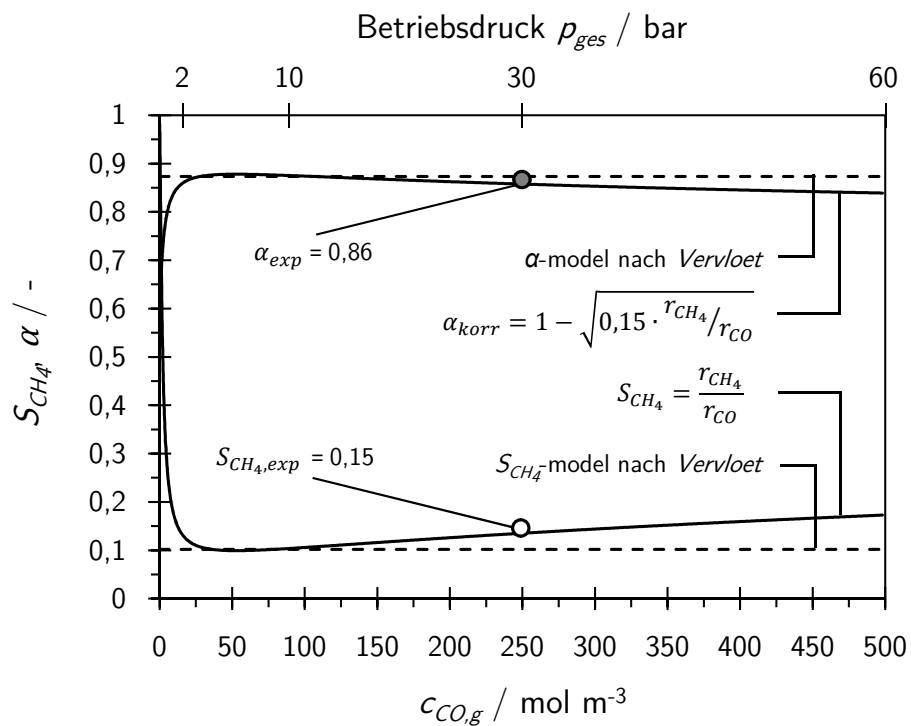


Abb. 5.17: Methanselektivität und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid und variierendem Gesamtdruck ($p_{ges} = 4 \times 10^{-3}$ -60 bar, $p_{H_2}/p_{CO} = 2$, $T = 210^\circ\text{C}$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

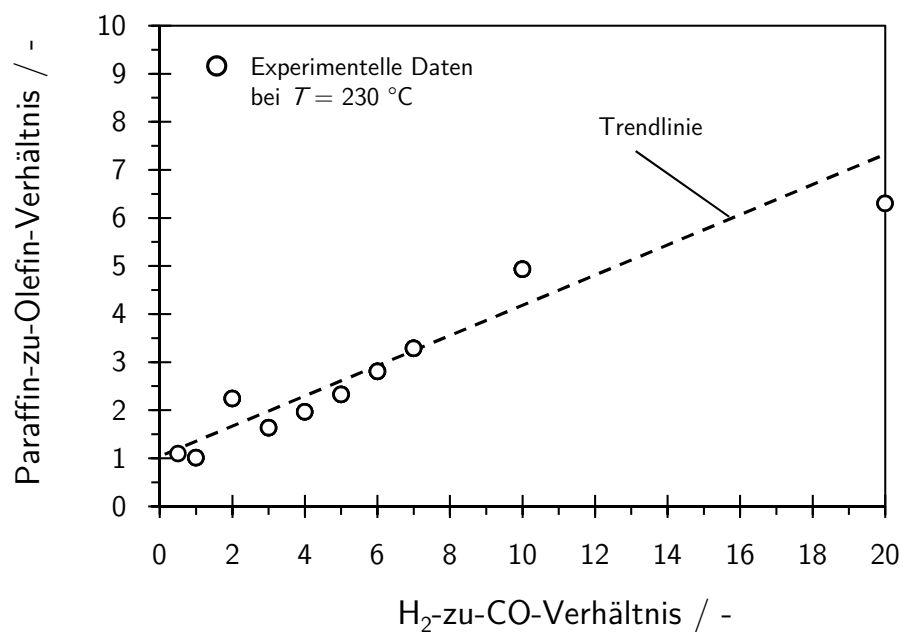


Abb. 5.18: Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis der C_2 - C_6 -Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit des H_2 -zu-CO-Verhältnisses bei einer Reaktionstemperatur von 230°C (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

5.1.2.2 Variation der Eingangskonzentration an Wasserstoff

Die Variation der Konzentration an Wasserstoff im Synthesegas erfolgte bei einem konstanten CO-Partialdruck von 3 bar ($c_{CO,g} = 80 \text{ mol m}^{-3}$). Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid wurde dabei von 2 auf 5 erhöht. Bei dieser Untersuchung wurde geprüft, inwiefern die jeweiligen Reaktionsraten r_{CH_4} und $r_{C_{2+}}$ von der Konzentration an Wasserstoff im Synthesegas abhängig sind (Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich H_2). Für eine genaue Beschreibung der effektiven Kinetik ist es daher zwingend notwendig aus den experimentellen Daten der intrinsischen Kinetik Modelle abzuleiten, die bei variierender H_2 - und CO-Eingangskonzentration die Reaktionsraten und Selektivitäten gut abbilden. Die Modelle dürfen somit nicht nur für die Variation von CO bei einem konstanten H_2 -Partialdruck zutreffend sein, sondern müssen ebenfalls die Messdaten bezüglich der Variation von H_2 bei konstantem CO-Partialdruck beschreiben können. In Bezug auf die betrachteten Reaktionsraten der Methanisierung und der Bildung von Fischer-Tropsch-Produkten konnte hinsichtlich dem Ansatz der Methanbildung festgestellt werden, dass mit einer Reaktionsordnung von 1,75 bezüglich Wasserstoff ein stärkerer Einfluss vorliegt als er vom Ansatz nach Yates und Satterfield vorherbestimmt wird. Für die C_{2+} -Reaktionsrate konnte die von Yates und Satterfield postulierte Reaktionsordnung von 1 bestätigt werden. In Abb. 5.19 und Abb. 5.20 sind die experimentell bestimmten integralen Reaktionsraten von CH_4 und C_{2+} in Abhängigkeit der H_2 -Eingangskonzentration aufgetragen. Die Modellierung erfolgt nach Gl. (5.2) und den entsprechenden kinetischen Parametern aus Tab. 5.1. Weiterhin wird in Abb. 5.21 die Methanselektivität, beschrieben über Gl. (5.3), in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Wasserstoff dargestellt.

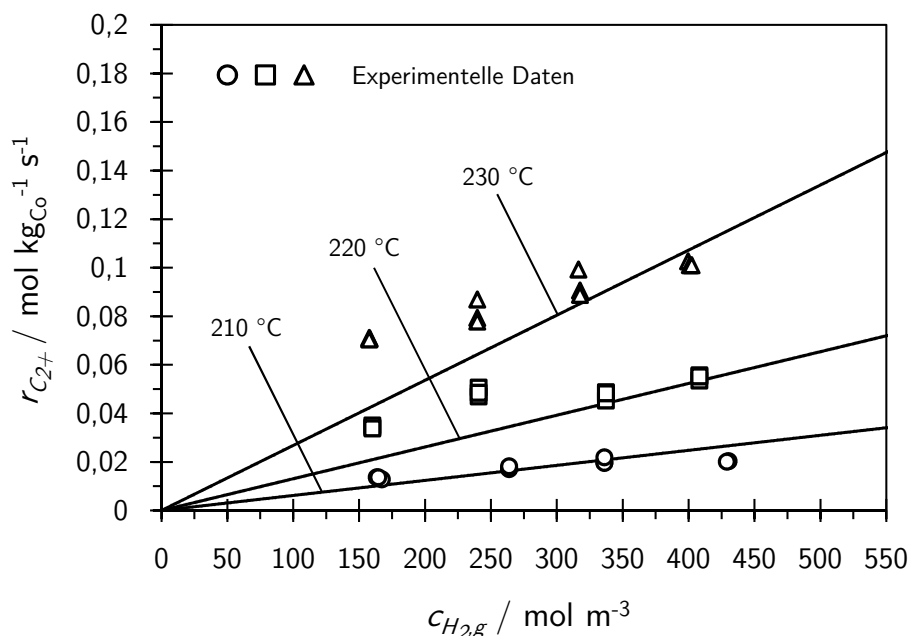


Abb. 5.19: Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten (C_{2+}) in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Wasserstoff ($p_{ges} = 30 \text{ bar}$, $p_{H_2+N_2} = 27 \text{ bar}$, $p_{CO} = 3 \text{ bar}$, $T = 210 - 230 \text{ °C}$, $\tau^* = 60 - 580 \text{ kg}_{Co} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO} = 10 \%$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

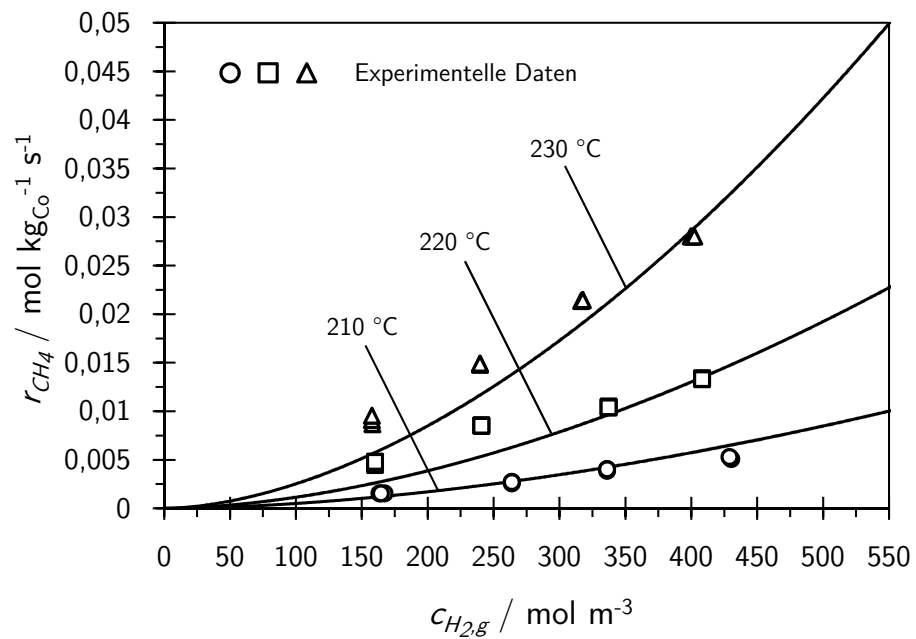


Abb. 5.20: Bildungsrate an Methan (CH_4) in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Wasserstoff (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.19).

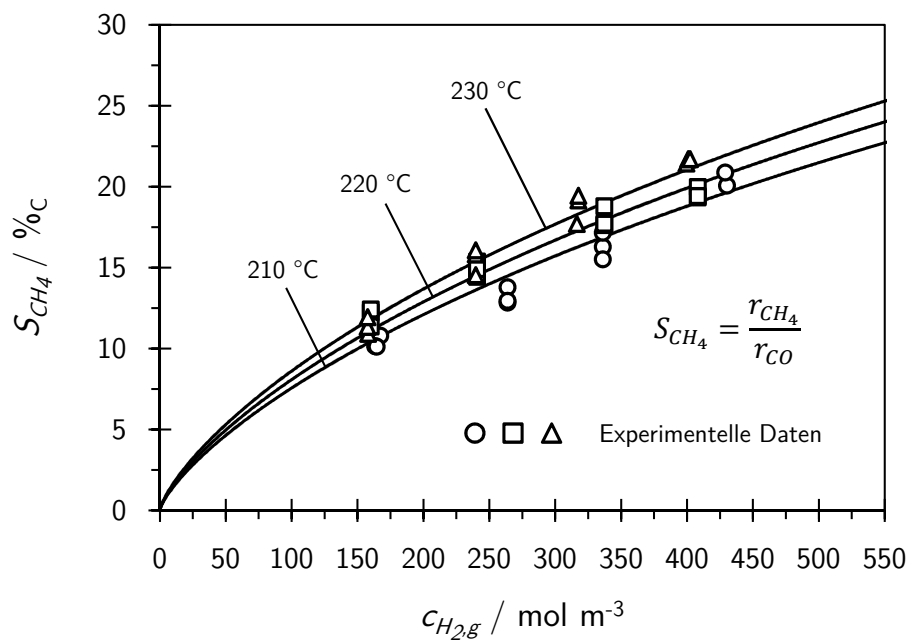


Abb. 5.21: Methanselektivität in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Wasserstoff. (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.19).

Es ist zu sehen, dass auch bei einer Variation der H₂-Konzentrationen im Synthesegas eine Anwendung der jeweiligen Reaktionsratenansätze zu einer guten Übereinstimmung von Messung und Modell führt. Der Einsatz der reaktionskinetischen Modelle und Parameter zur Beschreibung der effektiven Kinetik durch das Einzelpartikelmodell (siehe Kapitel 5.4) ist daher gerechtfertigt.

5.2 Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik unter Verwendung eines CO- und CO₂-haltigen Synthesegases

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Kohlendioxid als Synthesegaskomponente auf die Reaktionskinetik unter intrinsischen Bedingungen untersucht. Die aus der Literatur bekannten Angaben zum Einfluss von Kohlendioxid auf die kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese legen nahe, dass sich CO₂ inert verhält, solange sich ausreichend CO im Synthesegas befindet. Die Affinität des Kobaltkatalysators bezüglich der Adsorption der CO-Moleküle ist demnach um ein Vielfaches stärker als die Adsorptionsneigung zu Kohlendioxid. Allerdings kann bei einer sehr starken Porendiffusionshemmung im technischen Partikel ein enormer Konzentrationsgradient der limitierenden Komponente Kohlenmonoxid auftreten, was zu einer vollständigen Umsetzung von CO im Partikel führen kann. Dadurch kann es in der Kernregion des Partikels zur Ausbildung einer CO-freien Zone kommen. Befindet sich nun zusätzlich CO₂ im Einsatzgas der Fischer-Tropsch-Synthese, ist denkbar, dass im CO-freien Zentrum des Partikels eine Adsorption der CO₂-Moleküle an den katalytisch aktiven Zentren stattfindet und dort Kohlendioxid hauptsächlich zu Methan umgesetzt wird. Zur experimentellen Nachbildung einer CO-freien Kernzone im Partikel wurde zunächst die Reaktion der Synthese unter ausschließlicher Verwendung von Wasserstoff und Kohlendioxid untersucht. Der Einfluss der CO-Konzentration auf die CO₂-Hydrierung im äußeren Bereich des Partikels wurde durch einen sukzessiven Austausch der Eingangskonzentration an CO durch N₂ bei einer konstanten H₂- und CO₂-Eingangskonzentration charakterisiert bzw. experimentell „nachgestellt“.

5.2.1 Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik der Hydrierung von Kohlendioxid unter Verwendung eines kohlenmonoxidfreien Synthesegases

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie der Reaktionsordnungen an CO₂ und H₂ bezüglich des reaktionskinetischen Ansatzes der Umsetzung von Kohlendioxid wurde für ein kohlenmonoxidfreies Synthesegas eine Partialdruckvariation an Wasserstoff und Kohlendioxid durchgeführt. Dabei wurde zunächst bei einem konstanten H₂-Partialdruck ($p_{H_2} = 10$ bar) der Partialdruck an CO₂ ($p_{CO_2} = 1 - 5$ bar) im Synthesegas reduziert und durch Stickstoff ($p_{N_2} = 10 - 14$ bar) ersetzt. Anschließend wurde in analoger Weise der Partialdruck an Kohlendioxid ($p_{CO_2} = 5$ bar) konstant gehalten und der Wasserstoffpartialdruck ($p_{H_2} = 10 - 15$ bar) bei

gleichzeitiger Reduktion an Stickstoff ($p_{N_2} = 5 - 10 \text{ bar}$) schrittweise erhöht. Die Variationen wurden zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt ($T = 210 - 230^\circ\text{C}$). Die graphische Ermittlung der kinetischen Parameter (k_{0,CO_2} , E_{A,CO_2} , Reaktionsordnung bezüglich H_2 und CO_2) ist im Anhang unter A.2.4 aufgeführt. Eine Zusammenfassung der kinetischen Konstanten für den Reaktionsratenansatz der Umsetzung an Kohlendioxid findet sich in Tab. 5.3. Für die ausschließliche Betrachtung der CO_2 -Hydrierung im CO-freien System vereinfacht sich der unter Gl. (5.9) dargestellte Langmuir-Hinshelwood-Ansatz zu einem formalkinetischen Potenzansatz nach Gl. (5.6).

$$r_{CO_2} = k_{CO_2}(T) c_{CO_2}^{0,25} c_{H_2}^{0,2} = k_{0,CO_2} e^{-\frac{E_{A,CO_2}}{RT}} c_{CO_2}^{0,25} c_{H_2}^{0,2} \quad (5.6)$$

Die relativ schwache Abhängigkeit der Reaktionsrate der CO_2 -Umsetzung von der Kohlendioxid- und Wasserstoff-Eingangskonzentration ist exemplarisch in Abb. 5.22 graphisch dargestellt. Dabei ist die Reaktionsrate der CO_2 -Umsetzung in Abhängigkeit der Konzentration an Kohlendioxid abgebildet. Eine Auftragung jener Reaktionsrate gegenüber der Konzentration an Wasserstoff im Synthesegas findet sich im Anhang A.2.4.

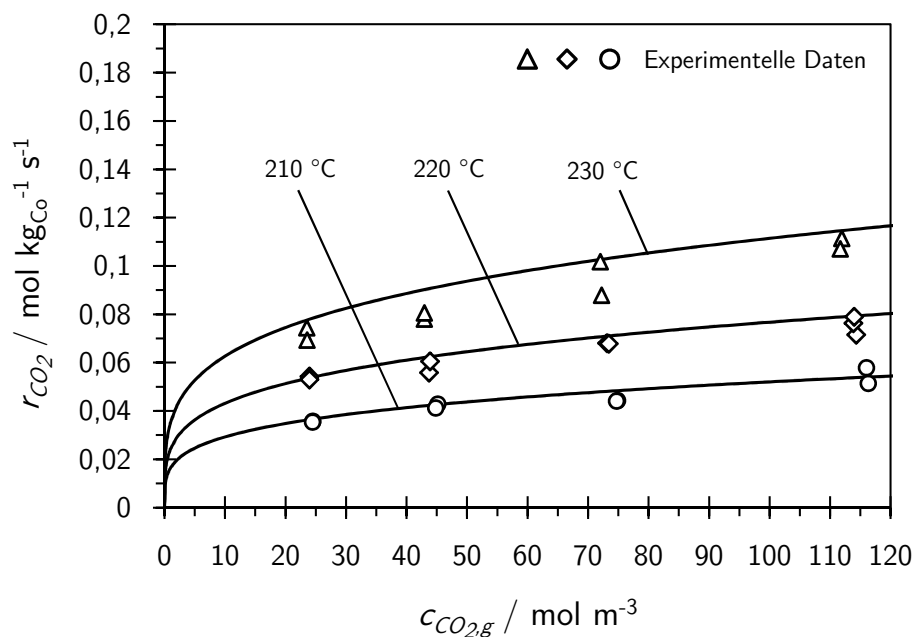


Abb. 5.22: Reaktionsrate der Kohlendioxid-Umsetzung in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlendioxid ($p_{ges} = 25 \text{ bar}$, $p_{H_2} = 10 \text{ bar}$, $p_{CO_2+N_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 210 - 230^\circ\text{C}$, $\tau^* = 90 - 350 \text{ kg}_{Co} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO_2} < 20 \%$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

Bei der kobaltkatalysierten Hydrierung von Kohlendioxid entsteht mit einer Selektivität von 95 %_C ausschließlich Methan. Da im Produktgas der Fischer-Tropsch-Synthese nur Spuren an CO enthalten waren, kann gesagt werden, dass die reverse Wassergas-Shiftreaktion in nur sehr geringem Maße stattfindet. Dass dabei gebildete Kohlenmonoxid wird aufgrund des sich einstellenden extrem hohen H_2 -zu-CO-Verhältnisses ebenfalls fast ausschließlich zu CH_4 konvertiert. Allerdings

konnte dieser Syntheseweg bei den jeweiligen Umsätzen nicht für eine derart hohe Ausbeute an Methan verantwortlich sein. Somit kann eindeutig gesagt werden, dass bei der kobaltkatalysierten FTS Methan direkt aus der Hydrierung von Kohlendioxid entsteht.

5.2.2 Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik der Hydrierung von Kohlendioxid unter Verwendung eines CO- und CO₂-haltigen Synthesegases

Für ein kohlendioxidreiches Synthesegas (CO, CO₂, H₂, N₂) sollte festgestellt werden, inwiefern sich die Adsorption von Kohlenmonoxid inhibierend auf die Umsetzung von Kohlendioxid auswirkt. Es wird vermutet, dass bei sehr kleinen CO-Partialdrücken die Hemmwirkung von Kohlenmonoxid auf die Adsorption der CO₂-Moleküle reduziert wird und Kohlendioxid folglich ebenfalls im Reaktionssystem umgesetzt wird. Um diesen Sachverhalt zu prüfen, wurde bei einem konstanten Partialdruck an Wasserstoff ($p_{H_2} = 10 \text{ bar}$) und Kohlendioxid ($p_{CO_2} = 5 \text{ bar}$) der Anteil an Kohlenmonoxid im Synthesegas reduziert und durch Stickstoff ersetzt ($p_{CO+N_2} = 10 \text{ bar}$). Aufgrund der Annahme, dass auch bei sehr kleinen CO-Partialdrücken die CO₂-Hydrierung stark unterdrückt wird, konnte eine Bestimmung des Umsatzes an Kohlendioxid nicht auf dem herkömmlichen Weg (entsprechend der gemessenen Gaskonzentration im FT-Produktgas und dem Gesamtvolumenstrom) durchgeführt werden. Die Bestimmung der Gaskonzentration an CO₂ im Abgasstrom der FTS durch IR-Strahlung war bei einem Umsatzgrad an Kohlendioxid $< 1 \%$ zu ungenau. Allerdings war bereits durch Untersuchungen der Reaktionskinetik von Kohlendioxid im CO-freien Synthesegas bekannt, dass bei der Hydrierung von CO₂ zu 95 %_C Methan entsteht. Aus einer Erhöhung der Methanselektivität bei Einsatz von kohlendioxidreichem Synthesegas gegenüber der Verwendung von konventionellem Synthesegas (CO, H₂) konnte somit auf die Umsetzung von Kohlendioxid rückgeschlossen werden. Der Verbrauch an Kohlendioxid $\Delta c_{CO_2,g}$ berechnet sich demnach über Gl. (5.7). Dabei entspricht ΔS_{CH_4} der Erhöhung der Methanselektivität bedingt durch den Einsatz von kohlendioxidreichem Synthesegas im Vergleich zu der Methanselektivität bezüglich der Verwendung von konventionellem Synthesegas, y_{CH_4} ist der molare Anteil an Methan im Produktgas ($y_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4}/\dot{n}_{ges}$), $S_{CH_4(H_2/CO_2)}$ beschreibt die Selektivität zu Methan für ein CO-freies Synthesegas (95 %_C) und $c_{syngas}(p, T)$ stellt die Gesamtkonzentration aller Synthesegasspezies dar ($\sum c_{CO} + c_{CO_2} + c_{H_2} + c_{N_2}$).

$$\Delta c_{CO_2,g} = \frac{\Delta S_{CH_4}}{S_{CH_4(H_2/CO_2)}} \cdot y_{CH_4} \cdot c_{syngas}(p, T) \quad (5.7)$$

Die experimentell bestimmte (integrale) Reaktionsrate der Umsetzung an Kohlendioxid berechnet sich folglich nach Gl. (5.8):

$$r_{CO_2} = \frac{\Delta c_{CO_2,g}}{\tau^*} \quad (5.8)$$

In Abb. 5.23 ist die Erhöhung der Methanselektivität bedingt durch die Verwendung von CO_2 -reichem Synthesegas gegenüber der Methanselektivität für ein konventionelles Synthesegas dargestellt. Es ist eindeutig erkennbar, dass eine Erhöhung der Methanselektivität basierend auf der Umsetzung an CO_2 erst ab einer sehr kleinen CO -Konzentration ($c_{\text{CO},g} < 25 \text{ mol m}^{-3}$) im Synthesegas stattfindet. Für noch kleinere Kohlenmonoxidkonzentrationen steigt die Erhöhung der Methanselektivität beachtlich, was einer Umsetzung an Kohlendioxid geschuldet ist.

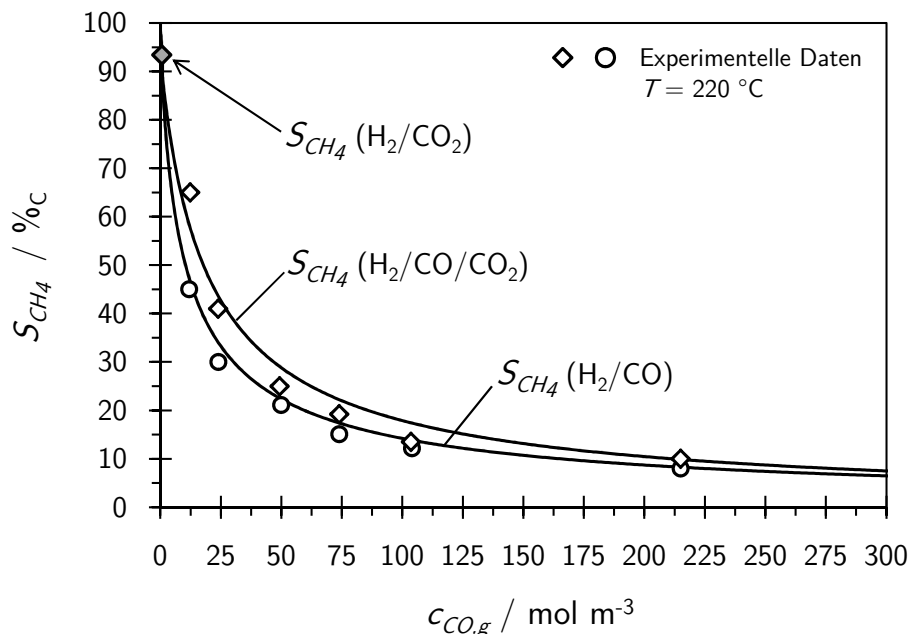


Abb. 5.23: Methanselectivität in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid bei Verwendung von konventionellem Synthesegas und kohlendioxidreichem Synthesegas ($p_{\text{ges}} = 25 \text{ bar}$ oder 30 bar , $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ bar}$ oder 5 bar , $p_{\text{N}_2+\text{CO}} = 15 \text{ bar}$, $T = 220^\circ\text{C}$, $\tau^* = 14 - 690 \text{ kg}_{\text{Co}} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}_2} < 20 \%$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

In Abb. 5.24 sind die Reaktionsraten der Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Umsetzung als Funktion der CO -Konzentration dargestellt. Wie erwartet ist bei einer ausreichenden Konzentration an Kohlenmonoxid im Einsatzgas der FTS kein Umsatz an Kohlendioxid zu verzeichnen. Erst ab einer CO -Konzentration von 10 mol m^{-3} ist eindeutig ein geringer Anstieg der Verbrauchsrate an CO_2 zu beobachten. Der Verlauf der Verbrauchsrate an Kohlendioxid bestätigt die Annahme einer starken Inhibierung der Adsorption der CO_2 -Moleküle durch CO . Bei einem Einsatz von technischen Katalysatorpartikeln wird somit die Hydrierung von Kohlendioxid solange unterdrückt bis aufgrund einer starken Porendiffusionslimitierung Kohlenmonoxid im Zentrum des Partikels fast vollständig abreagiert ist. Des Weiteren ist in Abb. 5.24 für ein CO -freies Synthesegas die maximale Reaktionsrate der CO_2 -Umsetzung angegeben. Vergleicht man die Verbrauchsrate an Kohlendioxid im Reaktionssystem H_2 und CO_2 (ohne CO) mit der Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid bei jeweils 5 bar der entsprechenden Kohlenstoffkomponente, wird deutlich, dass die Hydrierreaktion von CO_2 fast genauso schnell ist wie die Reaktion der Umsetzung an CO . Die Umsetzung von Kohlenmonoxid wird durch die Anwesenheit von Kohlendioxid nicht beeinflusst und kann für ein konventionelles Synthesegas sowie für ein CO_2 -reiches Synthesegas als identisch angesehen werden.

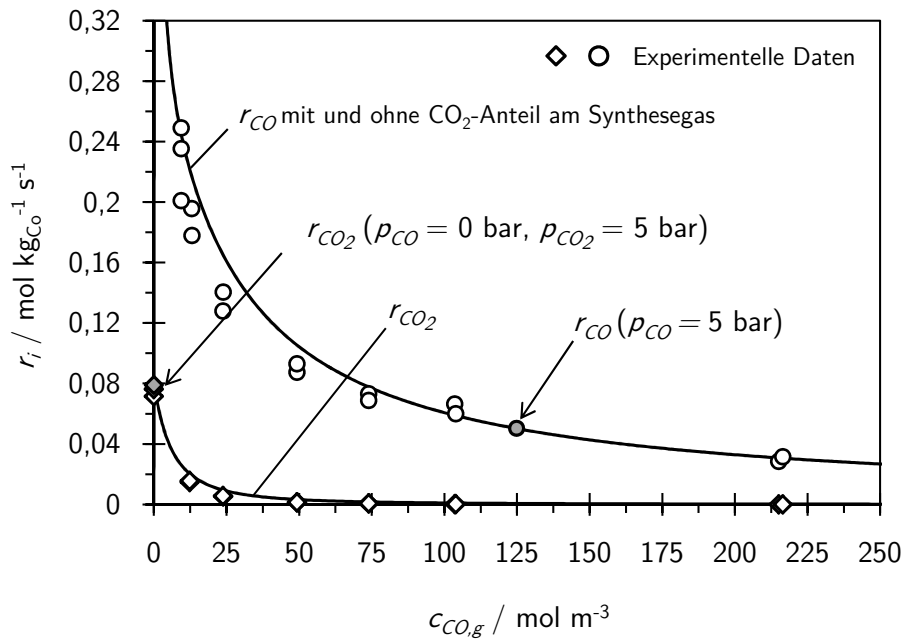


Abb. 5.24: Reaktionsraten der Umsetzung an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid bei Verwendung von konventionellem Synthesegas und kohlendioxidreichem Synthesegas ($p_{ges} = 25$ bar oder 30 bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO_2} = 5$ bar, $p_{N_2+CO} = 10$ bar oder 15 bar, $T = 220^\circ\text{C}$, $\tau^* = 14 - 690 \text{ kg}_{CO} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO_2} < 20\%$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

Basierend auf den kinetischen Daten aus Abb. 5.22 und Abb. 5.24 erfolgt die Modellierung der Umsetzung an Kohlendioxid über einen Reaktionsansatz vom Typ Langmuir-Hinshelwood, der die Einflüsse der Synthesegasspezies (CO, CO₂, H₂) sowie der Temperatur berücksichtigt. Solange sich ausreichend CO im Reaktionssystem befindet, wird die Reaktionsrate der Kohlendioxidumsetzung durch eine kompetitive Adsorption von Kohlenmonoxid an den katalytisch aktiven Kobaltzentren stark unterdrückt, was durch einen Hemmterm bezüglich der Reaktionsrate an CO₂ zum Ausdruck kommt. Die Partialdruckvariationen an Wasserstoff und Kohlendioxid ergaben eine Reaktionsordnung von 0,2 bezüglich der Konzentration an H₂ und eine Reaktionsordnung von 0,25 bezüglich der Konzentration an CO₂. Die Reaktionsrate der Umsetzung an Kohlendioxid ergibt sich demnach zu:

$$r_{CO_2} = \frac{k_{CO_2}(T) c_{CO_2}^{0,25} c_{H_2}^{0,2}}{(1 + K_{CO_2}(T) c_{CO})^2} = \frac{k_{0,CO_2} e^{-\frac{E_{A,CO_2}}{RT}} c_{CO_2}^{0,25} c_{H_2}^{0,2}}{(1 + K_{0,CO_2} e^{-\frac{Q_{0,CO_2}}{RT}} c_{CO})^2} \quad (5.9)$$

Die entsprechenden kinetischen Parameter zur CO₂-Umsetzung aus Gl. (5.9) sind in Tab. 5.3 zusammengefasst.

Tab. 5.3: Kinetische Konstanten des Reaktionsratenansatzes der Umsetzung von Kohlendioxid.

Konstante	Wert	Einheit
k_{0,CO_2}	$1,14 \times 10^6$	$m^{1,35} kg_{CO}^{-1} s^{-1} mol^{0,55}$
K_{0,CO_2}	0,03	$m^3 mol^{-1}$
E_{A,CO_2}	77	$kJ mol^{-1}$
Q_{0,CO_2}	-6	$kJ mol^{-1}$
Reaktionsordnung CO_2	0,25	-
Reaktionsordnung H_2	0,2	-

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 5.25 nochmals alle bezüglich dem Rechenmodell aus Kapitel 5.4 betrachteten Reaktionsraten und deren Modelle für eine Temperatur von 220 °C exemplarisch dargestellt. Die Reaktionsrate der CO-Umsetzung ist als Summe der beiden einzelnen Reaktionsraten der Methanisierung und der Bildung an Fischer-Tropsch-Produkten (ohne Methan) aufgeführt ($r_{CO} = r_{CH_4} + r_{C_{2+}}$). Die Bildung von Methan (CH_4) und länger-kettigen Kohlenwasserstoffen (C_{2+}) resultiert dabei nur aus dem Verbrauch an Kohlenmonoxid.

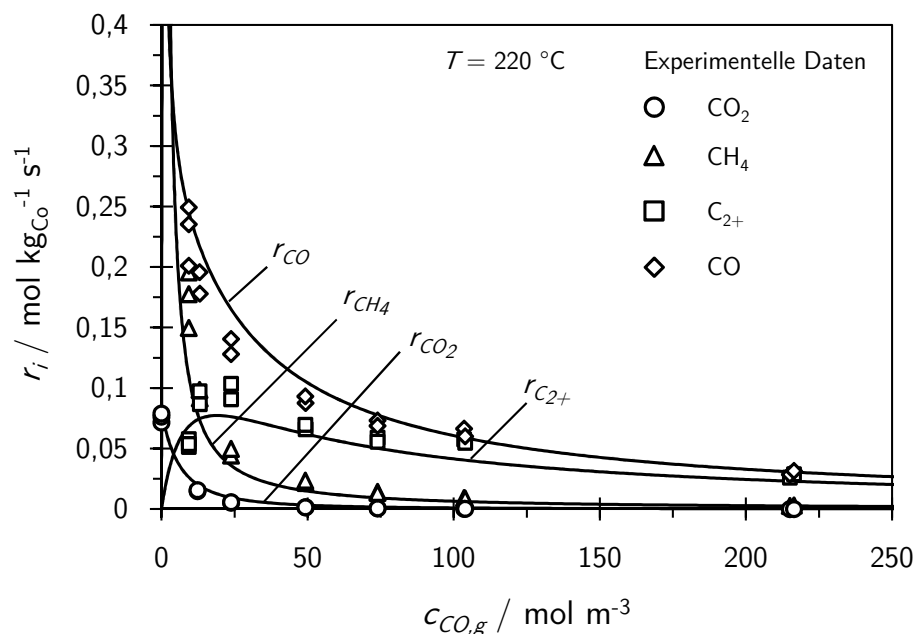


Abb. 5.25: Reaktionsraten der Spezies i in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.24).

Für eine Darstellung der Reaktionsraten an CH_4 und C_{2+} bezogen auf die Umsetzung an CO und CO_2 müssten die in Abb. 5.25 abgebildeten Reaktionsraten mit der Reaktionsrate der Umsetzung an CO_2 multipliziert mit der entsprechenden Selektivität im CO -freien System addiert werden. Da die Selektivität der Umsetzung an Kohlendioxid mit 95 %_C bei Methan liegt, kann für eine Darstellung der Reaktionsrate von Methan, gebildet aus dem in Form von CO und CO_2 umgesetzten Kohlenstoff, die Reaktionsrate der CO_2 -Umsetzung näherungsweise zur Reaktionsrate an

CH_4 aus CO addiert werden. In Abb. 5.25 hätte dies jedoch nur eine marginale Erhöhung der Bildung an Methan zur Folge, da die Umsetzung an Kohlendioxid durch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid weitestgehend unterdrückt wird.

5.3 Untersuchungen zur effektiven Reaktionskinetik unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases

Bei Verwendung der technischen Katalysatorpartikel ist mit einem Einfluss der Porendiffusion auf die Kinetik der Reaktion zu rechnen. Aufgrund der hohen Aktivität des Kobaltkatalysators wurde auch hier mit Quarzsand verdünnt, sodass die eingesetzten Partikel vollständig in einer Schüttung aus Quarzsand eingebettet vorlagen, um eine ideale Wärmeabfuhr zu gewährleisten.

Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der Synthese

Während unter intrinsischen Bedingungen experimentell kein Einfluss der Temperatur auf die Methanselectivität (siehe Abb. 5.14) sowie auf das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis beobachtet werden konnte, zeigt sich in Abb. 5.26 sowie in Abb. 5.27 eindeutig eine Beeinflussung beider Größen mit einer Erhöhung der Temperatur.

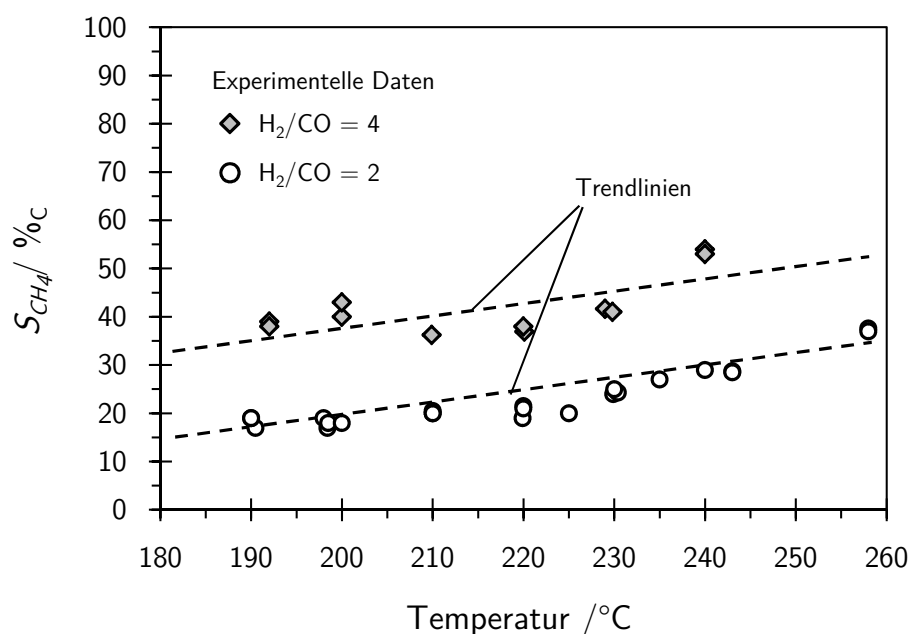


Abb. 5.26: Methanselectivität in Abhängigkeit der Temperatur für ein H_2 -zu- CO -Verhältnis von 2 und 4 ($p_{\text{ges}} = 30$ bar, $p_{\text{H}_2} = 10$ bar, $p_{\text{CO}} = 2,5$ bar oder 5 bar, $p_{\text{N}_2} = 15$ bar oder 17,5 bar, $\tau^* = 68 - 1485 \text{ kg}_{\text{Co}} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 10 \%$, $d_p = 5 \text{ mm}$).

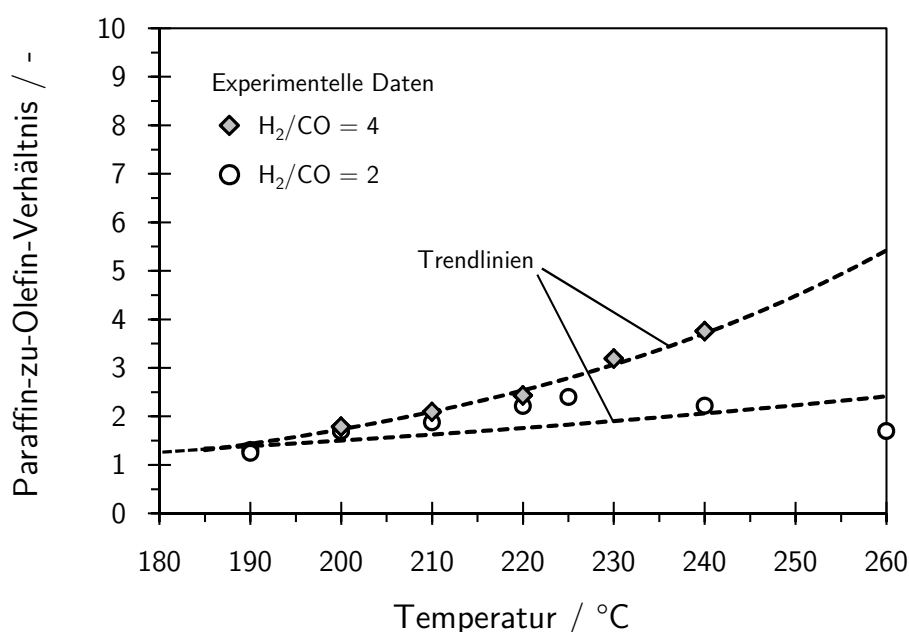


Abb. 5.27: Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis der Gasphase in Abhängigkeit der Temperatur für ein H₂-zu-CO-Verhältnis von 2 und 4 (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.26).

Aufgrund eines verstärkten Einflusses der Porendiffusion bei höheren Temperaturen verarmt die limitierende Komponente Kohlenmonoxid im Partikel zunehmend. Folglich resultiert daraus ein forcierter Anstieg des lokalen H₂-zu-CO-Verhältnisses im Partikel, was die Bildung von Methan und die Olefinhydrierung begünstigt. Dieser Effekt verstärkt sich bei Einsatz eines erhöhten H₂-zu-CO-Verhältnis von 4 im Synthesegas der FTS.

Einfluss des inneren Stofftransports auf die Selektivität und Aktivität der Synthese

In Abb. 5.28 sei der Einfluss der Porendiffusionshemmung auf die Kinetik der Fischer-Tropsch-Reaktion am Beispiel der Methanselektivität und der Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid dargestellt. Dabei werden die Messreihen für aufgemahlene und technische Katalysatorpartikel in Abhängigkeit der Temperatur miteinander verglichen. Bei höheren Temperaturen ist eine deutliche Limitierung der integralen Rate aufgrund der Porendiffusionshemmung zu erkennen. So ist die effektive Reaktionsrate der Umsetzung an Kohlenmonoxid bei 240 °C um ca. 40 % niedriger als die intrinsische Reaktionsrate, was einem Porennutzungsgrad η von 0,6 entspricht (siehe Abb. 5.29). Bei Verwendung technischer Partikel wird gegenüber dem aufgemahlene Katalysator eine erhöhte Methanselektivität festgestellt, die mit einem sinkenden Porennutzungsgrad (siehe Kapitel 5.4.2.2) zunimmt. Die Erhöhung der Methanselektivität wird dabei ausschließlich auf den Einfluss der Porendiffusion auf das lokale H₂-zu-CO-Verhältnis im Partikel zurückgeführt. Bei sehr niedrigen Temperaturen muss sich somit die effektive Methanselektivität theoretisch ihrem intrinsischen Wert angleichen.

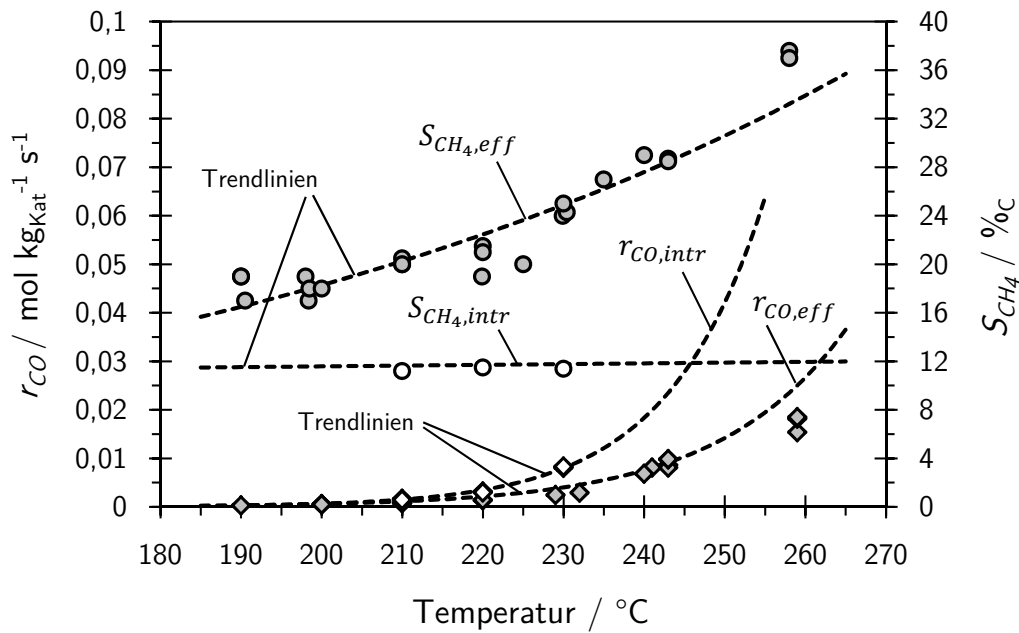


Abb. 5.28: Integrale Reaktionsrate der CO-Konvertierung und Methanselektivität in Abhängigkeit der Temperatur. ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO} = 5$ bar, $p_{N_2} = 15$ bar, $\tau^* = 68$ - 1485 kg_{Co} s m⁻³, $\chi_{CO} = 10$ %, $d_p = 150$ μ m oder 5 mm)

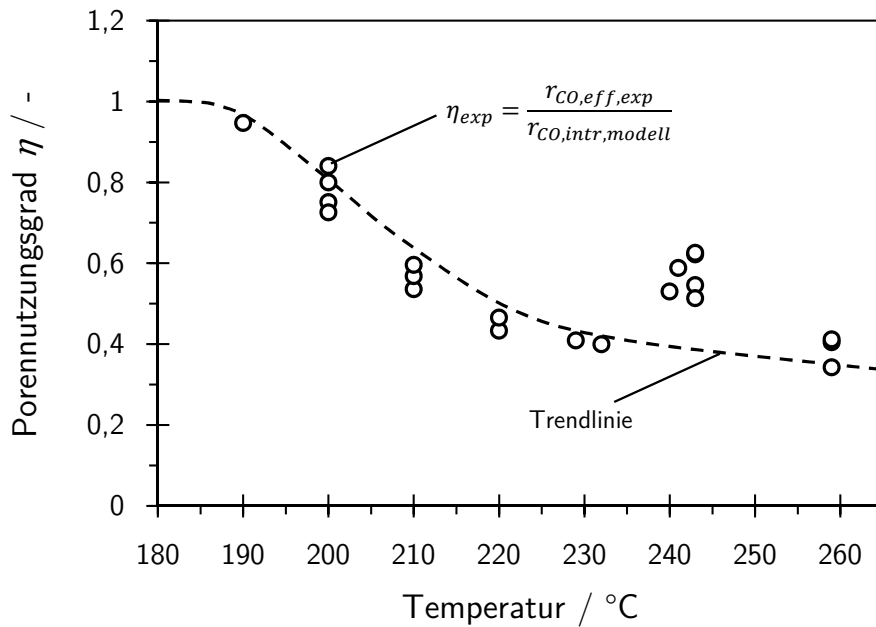


Abb. 5.29: Porennutzungsgrad η in Abhängigkeit der Temperatur (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.28). Hinweis: Der experimentell bestimmte Porennutzungsgrad η_{exp} ist als Quotient der gemessenen effektiven Reaktionsrate $r_{CO,eff,exp}$ und der modellierten intrinsischen Reaktionsrate $r_{CO,intr,modell}$ der CO-Umsetzung definiert.

Obwohl bei einer Temperatur von 190 °C und einem Porennutzungsgrad von nahezu 1 ein Angleich der effektiven Methanselektivität mit dem intrinsischen Wert zu erwarten gewesen wäre, wurde auch hier ein Versatz gemessen, dessen Ursache jedoch nicht ermittelt werden konnte.

5.4 Rechenmodell zur Beschreibung der Porendiffusionshemmung im technischen Katalysatorkorn

5.4.1 Theoretische Grundlagen des Rechenmodells

Das mathematische Modell zur Charakterisierung des Einflusses der Porendiffusionshemmung auf die lokalen Reaktionsraten und Selektivitäten im technischen Katalysatorpartikel basiert auf der Annahme einer Kugelgeometrie mit einem mesoporösen Gefüge (siehe Abb. A.3). Die vereinfachende Annahme einer Kugel ist gerechtfertigt, da die zylindrischen Partikel ein kugelgleiches Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis besitzen. Des Weiteren können hinsichtlich des untersuchten Temperaturbereichs (bis 260 °C) interne Temperaturgradienten sowie eine externe Stoff- und Wärmeübergangshemmung ausgeschlossen werden (siehe Anhang B.1.1). Ferner besitzt auch der Austrag flüssiger Kohlenwasserstoffe aus dem Partikel keinen Einfluss auf die zu beobachtende Reaktion. Als Folge der chemischen Reaktion an den aktiven Kobaltzentren, die im Partikel homogen verteilt sind (siehe Kapitel 5.4.1.1), bilden sich flüssige Kohlenwasserstoffe und Wasser, die auf Grund von Kapillarkräften die Poren des Partikels ganz oder teilweise füllen. Dabei geht das Modell nicht davon aus, dass im untersuchten Temperaturbereich das Porensystem des Katalysatorpartikels vollständig mit Kohlenwasserstoffen gefüllt ist, und berücksichtigt somit auch den Einfluss der Gasphase auf den diffusiven Transport der Reaktanden im Partikel (siehe Kapitel 5.4.1.3). Aufgrund der Tatsache, dass Kobaltkatalysatoren nur eine marginale Wassergas-Shiftaktivität aufweisen, wird die Bildung von CO₂ im reaktionskinetischen Ansatz nicht berücksichtigt. Des Weiteren ist der Einfluss des gebildeten Produktwassers marginal, da bei Kobaltkatalysatoren selbst bei einer Anreicherung des Synthesegases mit 20 mol.-% H₂O eine nur leichte Desaktivierung basierend auf einer partiellen Oxidation der katalytisch aktiven Zentren zu beobachten ist (siehe Abb. A.8). Der geringe Partialdruck des gebildeten Wassers kann im Rechenmodell vernachlässigt werden.

Weiterhin soll für die betrachteten Eduktgase (CO, CO₂, H₂) ein Lösungsgleichgewicht existieren, das über das Henry-Gesetz beschrieben wird.

Um die Konzentrationsverläufe der Reaktanden im Partikel beschreiben zu können, muss im stationären Zustand die Massenbilanz hinsichtlich des kugelförmigen Katalysatorpartikels numerisch gelöst werden. Diese berücksichtigt dabei die chemische Reaktion sowie den diffusiven Transport der Moleküle im Porengefüge und wird über eine Differentialgleichung 2. Ordnung ausgedrückt (siehe Gl. (5.10)). Dabei ist $c_{i,fl}$ die Konzentration einer Spezies i in der Flüssigphase, r repräsentiert den Partikelradius, ν_i ist der stöchiometrische Koeffizient, r_i stellt die Reaktionsrate der Komponente i dar, ρ_{schein} ist die scheinbare Dichte des mesoporösen Partikels und $D_{eff,i,fl}$ wird als effektiver Diffusionskoeffizient der Flüssigphase im Partikel definiert.

$$\frac{D_{eff,i,fl}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{i,fl}}{\partial r} \right) - \nu_i \cdot \rho_{schein} \cdot r_i = 0 \quad (5.10)$$

Die Randbedingungen für den stationären Zustand sind

▷ im Zentrum des Partikels:

$$\left. \frac{\partial c_{i,fl}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5.11)$$

▷ an der äußeren Oberfläche des Partikels:

$$c_{i,fl} \Big|_{r=r_p} = c_{i,s} = \frac{RT}{H_i(T)} \cdot c_{i,g} \quad (5.12)$$

Die unter Kapitel 5.4.2.1 und 5.4.3.1 durch das Rechenmodell erhaltenen Konzentrations-, Reaktionsraten und Selektivitätsprofile wurden mithilfe der Software *Presto Kinetics* berechnet. *Presto* ist ein Programmpaket, das insbesondere für die Simulation kinetischer Modelle, chemischer Reaktoren und zur Parameteroptimierung entwickelt wurde.

5.4.1.1 Dispersion der katalytisch aktiven Kobaltzentren

Zur Verifizierung der Annahme einer homogenen Verteilung der katalytisch aktiven Zentren im Partikel wurde der technische Katalysator an verschiedenen Positionen (äußere sowie innere Oberflächen) auf seinen Massenanteil an Kobalt mit Hilfe von EDX-Messungen untersucht. Dafür wurden 4 Katalysatorpartikel an verschiedenen Positionen aufgeschnitten und der Massenanteil an Kobalt auf der Oberfläche durch eine EDX-Messung analysiert (Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ca. 50 μm). Die Messpositionen der aufgeschnittenen Partikel sind schematisch in Abb. 5.30 zu sehen.

Aus Abb. 5.31 wird deutlich, dass der Massenanteil an Kobalt unabhängig von der lokalen Position im Partikel bei 10 Gew.-% lag. Somit bestätigt dieses Ergebnis den mithilfe der Elementaranalyse (ICP-Messung: siehe gestrichelte Linie im Diagramm) bestimmten Kobaltmassenanteil von 10 Gew.-% bezogen auf den gesamten Partikel. Als Folge dessen kann von einer homogenen Kobaltverteilung im Partikel ausgegangen werden. Bei der Initiierung der chemischen Reaktion bildet sich somit zunächst ein homogener Flüssigkeitsfilm an der Porenwandung. Die Pore füllt sich anschließend mit flüssigem Reaktionsprodukt. Interessanterweise ergibt sich dabei, wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt, eine homogene Verteilung langkettiger Kohlenwasserstoffe (Wachse), d.h. die Poren werden z.B. nicht von Innen nach Außen gefüllt.

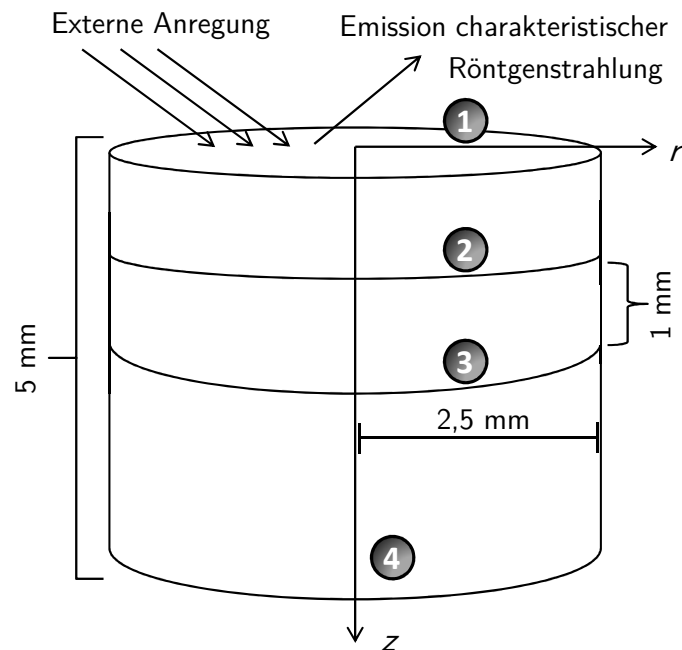


Abb. 5.30: Schematische Darstellung eines zylindrischen Katalysatorpellets und dessen Messpositionen (1-4) zur Bestimmung der Kobaltverteilung über EDX.

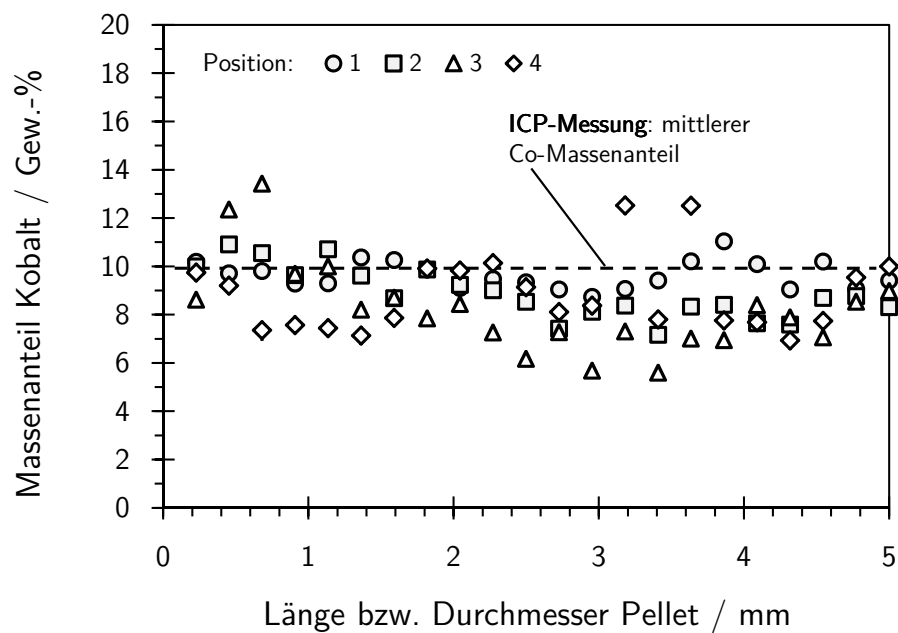


Abb. 5.31: Massenanteil an Kobalt detektiert über der Länge (Messposition 4) und dem Durchmesser (Messpositionen 1-3) des Katalysatorpellets.

5.4.1.2 Porenfüllgrad und Kohlenstoffverteilung im Partikel

Der diffusive Transport der Synthesegasspezies i in dem mit Gas und Flüssigkeit gefüllten Porensystem des Katalysators wird von 2 Faktoren, dem Anteil der Gasphase im Porengefüge und der Zusammensetzung der Flüssigphase, maßgeblich beeinflusst. Dabei wirkt sich insbesondere ein erhöhter Anteil der Gasphase im Partikel stark beschleunigend auf den diffusiven Transport der Moleküle aus ($D_{i,g} \approx 100 \cdot D_{i,fl}$). Folglich war es zwingend notwendig für den untersuchten Temperaturbereich nachzuweisen, ob die eingesetzten Katalysatorpartikel vollständig mit Kohlenwasserstoffen gefüllt waren. Dies geschah über die Bestimmung des Porenfüllgrads F , basierend auf der Analyse von am Ende eines Experiments aus dem Reaktor ausgebauten Katalysatorpartikeln bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen (200 - 260 °C).

Zur Gewährleistung von stationären Betriebsbedingungen wurde der Katalysator zunächst eine Woche lang bei einem Umsatzgrad von 10 bis 15 % eingefahren. Anschließend wurde die Temperatur immer erhöht und ein Umsatz von maximal 10 % eingestellt, um mögliche Effekte hinsichtlich der Flüssigphasenzusammensetzung im Porensystem der Partikel zu vermeiden. Die Flüssigphasenzusammensetzung wirkt sich dabei nicht auf den Porenfüllgrad aus, jedoch wird die Diffusion der gelösten Eduktgase durch die mittlere C-Zahl der flüssigen Reaktionsprodukte beeinflusst (siehe Kapitel 5.4.1.3). Wie im Kapitel 5.1.1 beschrieben, wirkt sich der Umsatz auf die Verteilung der Olefine und Paraffine aus. Auch *Iglesia* stellte bei einer Erhöhung des Umsatzes, bedingt durch höhere Verweilzeiten, eine Zunahme des mittleren Molekulargewichts der Reaktionsprodukte fest [164]. Um das Ergebnis der Analyse der Flüssigphase im Porensystem der Katalysatorpartikel nicht zu verfälschen, wurde deshalb bei Umsätzen von ca. 10 % gearbeitet. Nach einer weiteren Woche des stationären Betriebs bei der gewünschten Reaktionstemperatur wurde der Reaktor auf 100 °C abgekühlt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde der Betriebsdruck von 30 bar über einen Zeitraum von 5 Minuten auf Atmosphärendruck sukzessive abgesenkt, um ein schnelles Ausgasen der gasförmigen Bestandteile sowie einen möglichen Ausstrom flüssiger Reaktionsprodukte aus den Poren zu vermeiden. Die Katalysatorproben wurden anschließend bei 6 °C und Umgebungsdruck gekühlt gelagert.

Die Analyse des Porenfüllgrads F erfolgte mithilfe zweier Verfahren, der N_2 -Physisorption (N_2 bei 77 K, BJH-Methode) und der Thermogravimetrie (TG). Bei der N_2 -Physisorption wurde über die BJH-Methode das kumulative Porenvolumen der Katalysatorproben vor und nach dem Synthesebetrieb bestimmt. Die Umrechnung des kumulativen Porenvolumens auf die Masse an Katalysator (Feststoff) erfolgte über die Dichte der Reaktionsprodukte bei Umgebungstemperatur ($\rho_{KW}(25^\circ\text{C}) = 850 \text{ kg m}^{-3}$). Da unter den gegebenen Bedingungen die im Porensystem des Katalysators eingeschlossenen Wachse in fester Form vorlagen, war das gemessene Porenvolumen zunächst größer als erwartet. So ziehen sich Kohlenwasserstoffe (C-Zahl > 16) in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge bei niedrigen Temperaturen stark zusammen, wodurch ihr Volumen schrumpft [165]. Unter Analysebedingungen ist das Volumen der gebildeten Kohlenwasserstoffe somit kleiner als unter Betriebsbedingungen. Folglich wurden mithilfe der N_2 -Physisorption kleinere Porenfüllgrade ermittelt als sie unter realen Bedingungen vorherrschen. Eine Umrechnung der gemessenen Porenvolumina auf Reaktionsbedingungen erfolgte über eine Dichtekorrelation der flüssigen Reaktionsprodukte nach *Raak* [52]. Das experimentell bestimmte kumulierte Po-

renvolumen des Katalysators (bei 77 K) bezüglich dem untersuchten Temperaturbereich ist in Abb. 5.32 dargestellt.

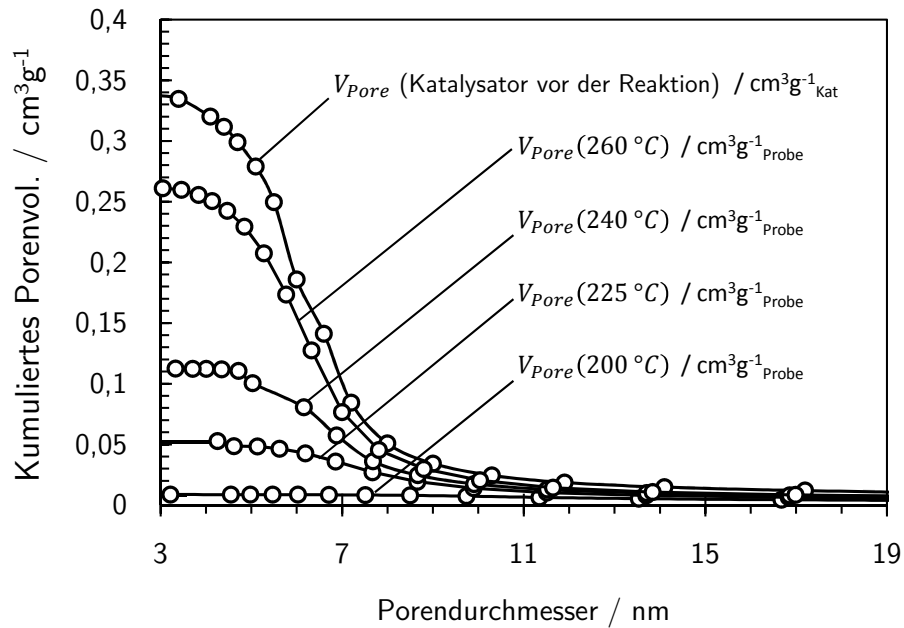


Abb. 5.32: Kumuliertes Porenvolumen von Katalysatorpartikelproben vor und nach der Reaktion in Abhängigkeit des Porendurchmessers bei 77 K ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO} = 5$ bar, $p_{N_2} = 15$ bar, $T = 200 - 260$ °C, $\tau^* = 68 - 1475$ kg_{CO} s m⁻³, $\chi_{CO} = 10$ %, $d_p = 5$ mm).

Bei vollständig mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllten Poren und einem entsprechenden Porenfüllgrad von 1 ist ein kumulatives Porenvolumen kaum messbar (siehe V_{Pore} bei 200 °C). Bei einer erhöhten Temperatur wird jedoch ersichtlich, dass im Vergleich zum leeren Partikel vor der Reaktion zunehmend höhere Porenvolumina detektiert werden. Der Flüssigphasenanteil im Katalysatorpartikel nimmt bei einer Temperaturerhöhung demnach stetig ab. Der auf Betriebstemperatur referenzierte Porenfüllgrad der Physisorption (BJH-Methode) wurde durch folgende Berechnungsvorschrift ermittelt:

$$F_{BJH} = \frac{1}{\rho_{KW}(T) V_{Pore} + \frac{\rho_{KW}(T)}{\rho_{KW}(77\text{ K})}} \cdot \frac{0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}_{Kat}^{-1} - V_{Pore}}{0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}_{Kat}^{-1}} \quad (5.13)$$

Weiterhin wurde zur Verifizierung der Messergebnisse der Physisorption der Porenfüllgrad basierend auf dem Massenverlust eines Katalysatorpartikels durch Abbrand der flüssigen Kohlenwasserstoffe über Thermogravimetrie bestimmt. Hierbei wurde der Massenverlust durch das Aufheizen einer definierten Katalysatorprobe in einem Gasstrom mit 2 % O₂ in N₂ (Heizrate 10 K/min, maximale Endtemperatur $T_{final} = 1000$ °C) detektiert. Auch hier war es notwendig das erhaltene Messergebnis auf Betriebsbedingungen zu referenzieren. Der durch Thermogravimetrie ermittelte

Porenfüllgrad berechnet sich demnach aus dem Quotienten der experimentell bestimmten Masse an Kohlenwasserstoffen $m_{KW}(T)$ und der maximal möglichen Masse an Kohlenwasserstoffen $m_{KW,max}(T)$ unter der Annahme vollständig gefüllter Poren unter Betriebsbedingungen (siehe Gl. (5.14)).

$$F_{TG} = \frac{m_{KW}(T)}{m_{KW,max}(T)} = \frac{\frac{\rho_{KW}(T)}{\rho_{KW}(25^\circ\text{C})} \Delta m m_{Kat,ges}}{\varepsilon_p \rho_{KW}(T) V_{Kat}} = \frac{(\varepsilon_p \rho_{KW}(T) + (1 - \varepsilon_p) \rho_{Kat}) \Delta m}{\varepsilon_p \rho_{KW}(25^\circ\text{C})} \quad (5.14)$$

Dabei ist Δm der Anteil des Massenverlustes einer definierten Katalysatorprobe (Anteil Wachs), $m_{Kat,ges}$ stellt die Gesamtmasse eines mit Kohlenwasserstoffen vollständig gefüllten Katalysatorpellets dar, V_{Kat} ist das Volumen eines zylindrischen Katalysatorpellets, ε_p die Porosität und ρ_{Kat} die Feststoffdichte eines Partikels.

In Abb. 5.33 ist eindeutig zu erkennen, dass der Porenfüllgrad, analysiert über BJH und TG, mit zunehmender Temperatur abnimmt.

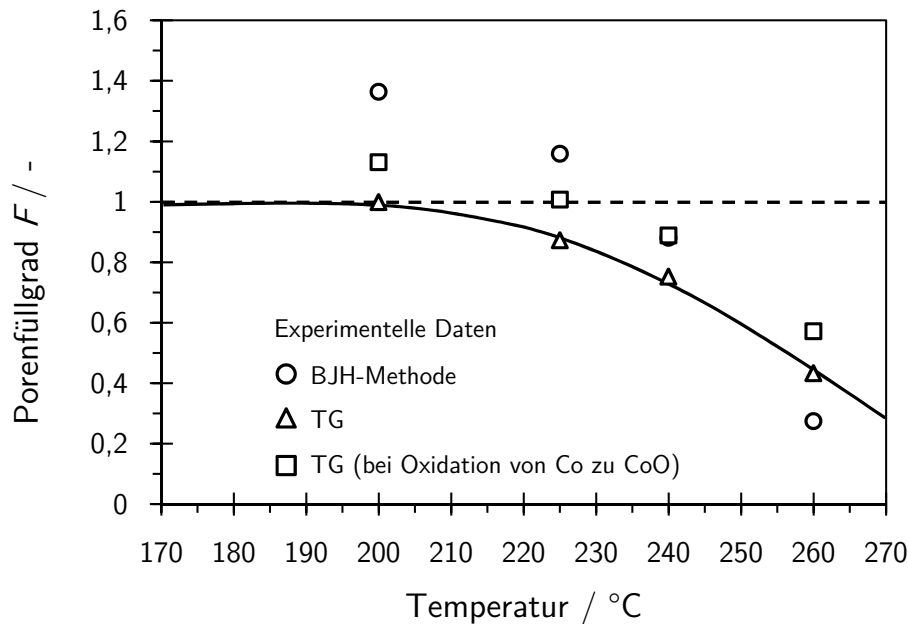


Abb. 5.33: Porenfüllgrad der technischen Katalysatorpartikel in Abhängigkeit der Temperatur gemessen über N_2 -Physisorption (BJH) und Thermogravimetrie (TG) (Versuchsbedingungen siehe Abb. 5.32).

Die Physisorptionsmessungen zeigt bei Temperaturen $< 225^\circ\text{C}$ Porenfüllgrade > 1 und detektiert erst ab einer Temperatur von 240°C teilgefüllte Partikel. Dabei sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Auswertung nach der BJH-Methode von einer Unsicherheit behaftet ist, da vereinfachend davon ausgegangen wird, dass alle Poren, darunter auch Makroporen, die einen Anteil von 15 % am Porenvolumen besitzen (siehe A.4), im Partikel gleichmäßig gefüllt werden. Daher stützt sich die Simulation auf die Ergebnisse des Abbrands an flüssigen Kohlenwasserstoffen

über Thermogravimetrie (Dreieckssymbole). Die mathematische Beschreibung (durchgezogene Linie) der Porenfüllgrade der TG-Messung wurde als Funktion von T in das Einzelpartikelmodell implementiert. Wird bei der Analyse des Füllgrades über den Abbrand durch Thermogravimetrie (TG) eine zusätzliche Massenzunahme durch die Oxidation von Co zu CoO berücksichtigt, errechnet sich folglich ein höherer Wert für F . Dieses Ergebnis ist jedoch in Frage zu stellen, da ein experimenteller Beweis der Oxidation von Co zu CoO unter den entsprechenden TG-Bedingungen fehlt. Folglich wurde dieses Ergebnis nicht für eine weiterführende Modellierung der effektiven Reaktionskinetik verwendet. Des Weiteren weisen gemessene Porenfüllgrade > 1 daraufhin, dass der Katalysator unter Reaktionsbedingungen vollständig gefüllt war und dass überschüssiges Wachs im Reaktor aus den Poren „gedrückt“ wurde. Durch die Abkühlung auf Raumtemperatur zur Entnahme aus dem Reaktor ist zu vermuten, dass aufgrund der Kapillarkraft dieser Überschuss bzw. ein Teil dieses Überschusses an flüssigen Kohlenwasserstoffen in die Poren gesogen wurde, was bei der Auswertung zu einem Porenfüllgrad > 1 führte.

Aufgrund der Ergebnisse aus Abb. 5.32 und Abb. 5.33 sowie den vorherrschenden Kapillarkräften im Partikel wurde zunächst vermutet, dass es bei einem partiell gefüllten Katalysatorpartikel im Kern zu einer Ansammlung flüssiger Reaktionsprodukte kommt, und sich im äußeren Bereich eine „leere“ Schale bildet, wo nur ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der Porenoberfläche vorliegt. Diese Annahme führte zu dem Rechenmodell „Kern-Schale“, das im Anhang B.1.3 näher erläutert wird. Bezüglich des äußeren Bereichs, der Schale, wird davon ausgegangen, dass der diffusive Transport der Moleküle zu den aktiven Zentren ausschließlich durch Gasphasen- und Knudsendiffusion beschrieben wird und somit sehr schnell ist. Eine Diffusionslimitierung der Reaktionsrate liegt hier nur marginal vor. Im Inneren des Partikels, dem flüssigkeitsgefüllten Kern, wird der Stofftransport ausschließlich durch die Diffusion in der Flüssigphase beschrieben. Die Ergebnisse hierzu finden sich ebenfalls im Anhang B.1.3 und B.1.4. Um die Vermutung einer mit Kohlenwasserstoffen gefüllten Kernregion zu bestätigen, wurden Partikel aus einem Experiment bei einer Betriebstemperatur von 260 °C in axialer und radialer Richtung aufgeschnitten und der Kohlenstoffanteil auf der inneren Oberfläche des Partikels über eine EDX-Messung bestimmt. Da die bei der Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffe ausschließlich im Kern vermutet wurden, würde an dieser lokalen Position im Partikel ein stark erhöhter Kohlenstoffanteil die Modellvorstellung „Kern-Schale“ validieren. Der prozentuale atomare Anteil an Kohlenstoff auf der inneren Oberfläche der Katalysatorpartikel wurde dabei über die charakteristische Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung des Kohlenstoffs analysiert (Eindringtiefe Röntgenstrahlung: 50 μm).

Aus Abb. 5.34 wird jedoch klar ersichtlich, dass im gesamten Partikel ein konstanter Anteil an Kohlenstoff vorliegt. Somit stimmt dieses Resultat nicht mit der Modellvorstellung „Kern-Schale“ überein. Unter Reaktionsbedingungen ist demnach im Partikel eine „homogene Mischung“ aus Gas- und Flüssigphase anzunehmen, wobei die Diffusionslimitierung bedingt durch die Flüssigphase mit steigender Temperatur und zunehmendem Einfluss der Gasphase abgeschwächt wird. Des Weiteren lässt sich mithilfe der EDX-Messung aus dem C/Co-Verhältnis auf den Gewichtsanteil der gebildeten Kohlenwasserstoffe schließen und somit der über N_2 -Physisorption bestimmte Porenfüllgrad verifizieren. Aufgrund von Signalschwankungen des Messinstruments kommt es bei den Absolutwerten zu Abweichungen von den realen Werten. Daher werden die gemessenen elementaren Anteile auf ihren berechneten Erwartungswert normiert (siehe Anhang A.2.6). Da hier jedoch eine relative Größe (Gewichtsverhältnis von C zu Co im Partikel) betrachtet wird, ist der durch ein schwankendes Messsignal entstehende Fehler klein. Durch Umrechnung mithilfe der

jeweiligen molaren Massen ergibt sich für Kohlenstoff ein Gewichtsanteil von 11,6 Gew.-% und für Kobalt ein Gewichtsanteil von etwa 11,27 Gew.-%. Damit kann gesagt werden, dass sich pro Gramm Kobalt, das entspricht 10 g Katalysator, ein Gramm Kohlenstoff bildet. Bei Einsatz von 100 g Katalysator bilden sich also 10 g Kohlenstoff.

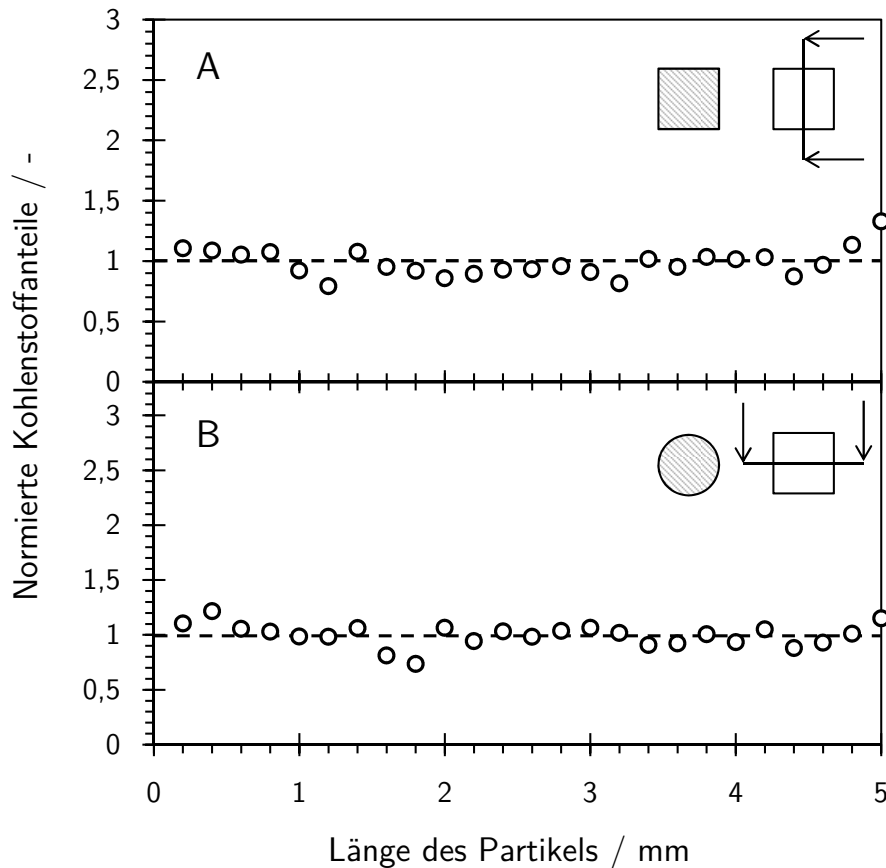


Abb. 5.34: EDX-Messung des normierten atomaren Anteils an Kohlenstoff in axialer (A) und radialer Richtung (B) eines zylindrischen Katalysatorpellets nach der Reaktion bei einer Betriebstemperatur von 260 °C ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO} = 5$ bar, $p_{N_2} = 15$ bar, $T = 260$ °C, $\tau^* = 68$ kg_{Co} s m⁻³, $\chi_{CO} = 10$ %, $F = 40$ %, $d_p = 5$ mm).

Multipliziert man nun die für die Bildung von 10 g Kohlenstoff nötige Menge von 100 g Katalysator mit dem kumulativen Porenvolumen des Katalysatorpartikels vor der Reaktion ($0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}_{Kat}^{-1}$), dem Porenfüllgrad $F(260 \text{ °C}) = 0,4$ und der Dichte der Kohlenwasserstoffe bei 260 °C ($\rho_{KW}(260 \text{ °C}) = 0,7 \text{ g}_{KW} \text{ cm}^{-3}$) erhält man ebenfalls eine Menge von ungefähr 10 g an Kohlenwasserstoffen (siehe Gl. (5.15)).

$$0,4 \cdot 0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}_{Kat}^{-1} \cdot 100 \text{ g}_{Kat} \cdot 0,7 \text{ g}_{KW} \text{ cm}^{-3} \approx 10 \text{ g} \quad (5.15)$$

Somit kann über die durch EDX bestimmten Gewichtsanteile an Kobalt und Kohlenstoff auf den Porenfüllgrad eines Katalysatorpellets rückgeschlossen und das Ergebnis der Physisorption bestätigt werden.

Die Ursache für die Einstellung eines bestimmten stationären Porenfüllgrades in Abhängigkeit der Temperatur ist bislang noch nicht geklärt. Diese Thematik wird derzeit durch In-situ-Experimente an einer Magnetschwebewaage am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik* der Universität Bayreuth untersucht. Da die Fischer-Tropsch-Synthese sehr langsam ist, wird eine Verteilung der Kohlenwasserstoffe in den Poren nach der BET-Theorie angenommen. Ein analoges Modell dazu stellt die Verdunstung einer ionischen Flüssigkeit von der Oberfläche einer Kieselgelpartikelschüttung dar [166]. Gemäß der BET-Theorie stellt sich im Porensystem des Katalysatorpartikels ein Dampfdruck $p_{D,Pore}$ ein, der dem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der aus mehreren Kohlenwasserstoff-Moleküllagen bestehenden Sorbatphase entspricht. Der vorliegende Dampfdruck $p_{D,Pore}$ ist dabei vom Füllgrad der Pore abhängig und ist bei einem Porenfüllgrad von $F < 1$ entsprechend kleiner als der Sättigungsdampfdruck $p_{D,satt}$ (wenn $p_{D,Pore} = p_{D,satt}$, dann $F = 1$). Der diffusive Abtransport von Kohlenwasserstoffen \dot{n}_D von der externen Oberfläche des Katalysatorpartikels in die Gasphase wird dabei wie folgt beschrieben:

$$\dot{n}_D = \beta \cdot A_{ext} \cdot (p_{D,Pore} - p_{D,g}) \quad (5.16)$$

Da der Dampfdruck der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase sehr klein ist ($p_{D,g} \approx 0$), vereinfacht sich Gl. (5.16) zu:

$$\dot{n}_D = \beta \cdot A_{ext} \cdot p_{D,Pore} \quad (5.17)$$

Durch die Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Porenfüllgrad erklärt sich auch ein teilgefülltes Porensystem, da $p_{D,Pore}/p_{D,satt}$ mit abnehmendem Füllgrad ebenfalls abnimmt. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abb. 5.35 dargestellt.

Unter Vernachlässigung des Einflusses der Porendiffusionshemmung ($\eta = 1$) ist die Bildung flüssiger Reaktionsprodukte \dot{n}_R unabhängig vom Porenfüllgrad F . Der Abtransport der Reaktionsprodukte \dot{n}_D ist gemäß der BET-Theorie allerdings eine Funktion von F ($p_{D,Pore}/p_{D,satt} \sim \dot{n}_D$). Wäre dies nicht der Fall, dann wäre das Porenfüllen eine „ja-nein“-Antwort. Die Poren wären somit entweder vollständig gefüllt oder leer. Am Schnittpunkt von \dot{n}_R und \dot{n}_D befinden sich die Bildung und der Abtransport von Kohlenwasserstoffen im Gleichgewicht und es stellt sich dementsprechend ein stationärer Füllgrad F^* ein. Es wird vermutet, dass bei einer Variation der Partikelgröße der Einfluss der äußeren Oberfläche auf den diffusiven Abtransport größer ist als der Einfluss der Porendiffusion auf die effektive Bildungsrate, wodurch kleinere Partikel einen geringeren Füllgrad aufweisen müssten. Dieser Sachverhalt muss jedoch noch durch weiterführende Untersuchungen geprüft werden. Des Weiteren ist das System sehr sensibel, da der Dampfdruck in den Poren auch stärker von der Temperatur abhängig ist als die Reaktionsrate der Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen ($\Delta_V H_{C_{36}} > \bar{E}_A$). Bei einer Veränderung der Temperatur kommt

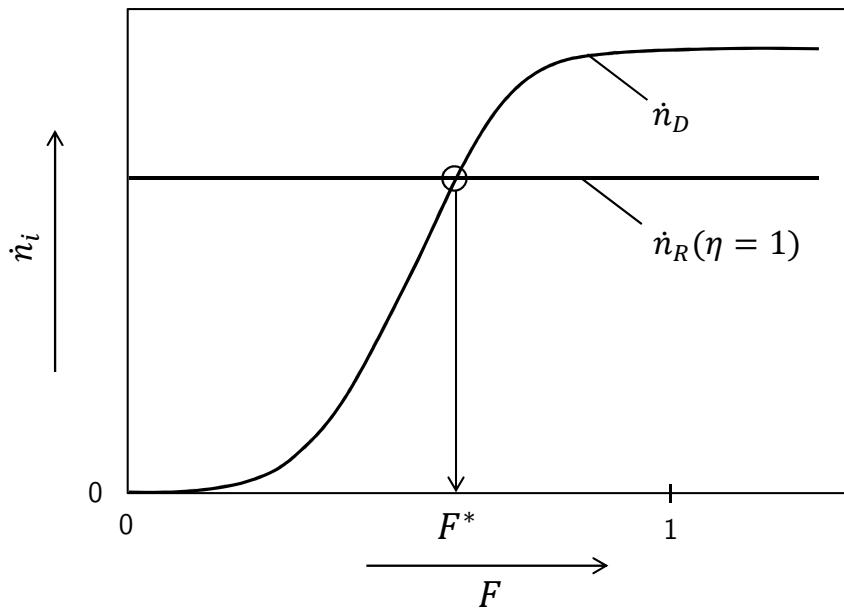


Abb. 5.35: Schematische Darstellung der Bildung und des Abtransports von flüssigen Kohlenwasserstoffen nach der BET-Theorie in Abhängigkeit des Porenfüllgrads.

es zu einer Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α in den Poren. Dies hat wiederum einen Einfluss auf die mittlere C-Zahl der flüssigen Reaktionsprodukte im Porensystem des Partikels. Da die Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H$ von der mittleren C-Zahl (siehe Abb. A.9) stark abhängig ist, wird der Dampfdruck und damit auch der Porenfüllgrad maßgeblich beeinflusst.

Des Weiteren wird in Abb. 5.36 verdeutlicht, inwiefern sich der Einfluss der Porendiffusion auf den Porenfüllgrad auswirkt. Damit die intrinsische und effektive Reaktionsrate der CO-Umsetzung und die Verdampfungsrate flüssiger Kohlenwasserstoffe mit einer mittleren C-Zahl von 36 miteinander verglichen werden können, werden die betrachteten Raten auf ihren jeweiligen intrinsischen Referenzwert bei 200 °C normiert. Dabei ist die Verdampfungsrate von C_{36} vom Dampfdruck und dem Diffusionskoeffizienten abhängig. Da die Verdampfungsrate auf ihren Wert bei 200 °C referenziert ist, muss hinsichtlich der Diffusionsgeschwindigkeit nur die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Durch die halblogarithmische Auftragung der normierten Reaktions- und Verdampfungsrate über der reziproken Temperatur wird klar ersichtlich, dass im betrachteten Temperaturbereich die intrinsische Reaktionsrate der Umsetzung an Kohlenmonoxid (durchgezogene Linie, $r_{CO, intr}$ berechnet nach Gl. (5.1) und Gl. (5.2)) stärker von der Temperatur abhängig ist als die Verdampfungsrate (gestrichelte Linie). Somit müssen bei Verwendung von aufgemahlten Katalysatorpartikeln ($d_p < 150 \mu m$) nach dem Erreichen eines stationären Betriebszustandes die Poren vollständig gefüllt ($F = 1$) sein. Durch die Verwendung technischer Katalysatorpartikel ($d_p = 5 mm$) kommt es durch die Bildung flüssiger Reaktionsprodukte in den Poren zu einer internen Stofftransportlimitierung (Porennutzungsgrad $\eta < 1$) die im Vergleich zur Verdunstung zu einer schwächeren Abnahme der effektiven Reaktionsrate der CO-Umsetzung mit der Temperatur führt ($r_{eff} = \eta \cdot r_{intr}$). Zur Abschätzung der effektiven Reaktionsrate ist der Porennutzungsgrad η über ein generalisiertes Thielemodul ϕ^* bestimmt worden (die Berechnungsvorschrift dazu fin-

det sich im Anhang A.2.5, Abb. A.24). Die Verdampfungsrate (gestrichelte Linie) ist demnach stärker von der Temperatur abhängig als die effektive Reaktionsrate (gepunktete Linie). Nach der BET-Theorie sinkt somit der effektive Dampfdruck im Porensystem mit steigender Temperatur und es kommt zu einer Abnahme des Füllgrads. Ein nur noch partiell mit Wachs gefüllter Katalysatorpartikel entsteht.

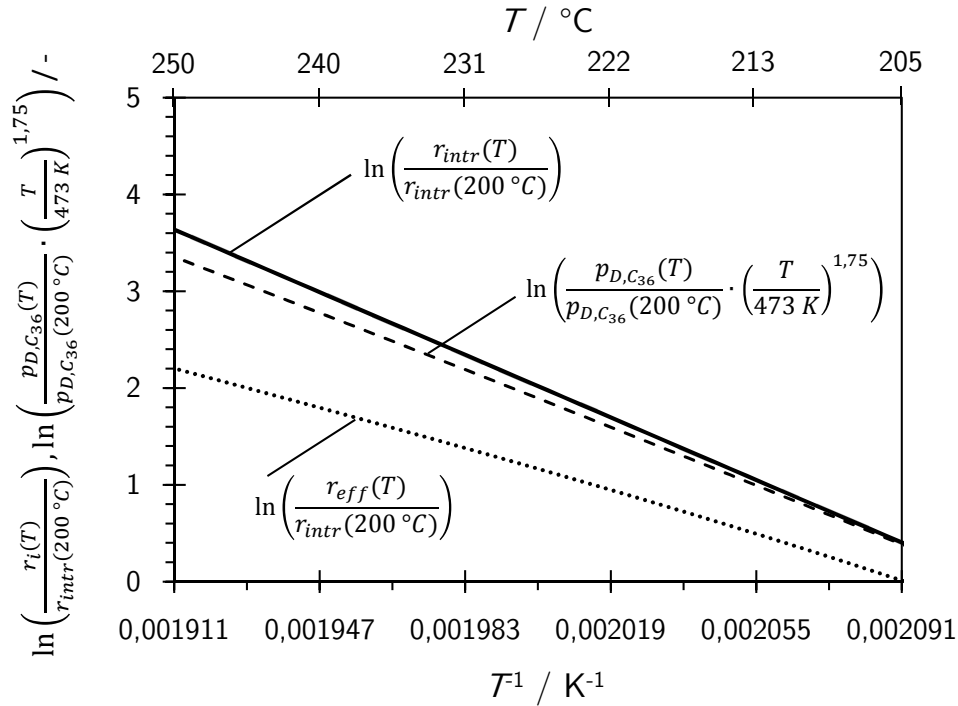


Abb. 5.36: Darstellung des natürlichen Logarithmus der auf 200 °C normierten intrinsischen und effektiven Reaktionsrate der CO-Umsetzung und der Verdampfungsrate von flüssigen Reaktionsprodukten mit einer mittleren C-Zahl von 36 gegenüber der reziproken Temperatur ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$).

5.4.1.3 Beschreibung der effektiven Diffusion von Synthesegasen in einem mesoporösen Katalysatorpartikel

Die Beschreibung der effektiven Diffusion von partiell mit Wachs gefüllten Katalysatorpartikeln erfolgt über ein Diffusionsmodell nach *Wakao* und *Smith* zur gewichteten bimodalen Verteilung zweier Poren- bzw. Diffusionsregime (Random-Pore-Modell). Dabei wird die ursprüngliche Annahme zweier Porenregime (Mikro- und Makroporen) auf eine mesoporöse Struktur übertragen, die jedoch zwei unterschiedliche Diffusionsregime (Gas- und Flüssigphasendiffusion) berücksichtigt. Daher müssen im Partikel zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten, $D_{i,Pore}$ für die Gasphase und $D_{i,fl}$ für die Flüssigphase, betrachtet werden. Basierend auf dieser Analogie berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient $D_{eff,i,fl}$ folgendermaßen [167]:

$$D_{eff,i,fl} = (1 - F)^2 \varepsilon_p^2 \cdot D_{i,Pore} + \frac{F^2 \varepsilon_p^2 (1 + 3(1 - F) \varepsilon_p)}{1 - (1 - F) \varepsilon_p} \cdot D_{i,fl} \quad (5.18)$$

Bezüglich der Grenzfälle $F = 0$ und $F = 1$ nimmt der effektive Diffusionskoeffizient den Wert $\varepsilon_p^2 D_{i,Pore}$ beziehungsweise den Wert $\varepsilon_p^2 D_{i,fl}$ an, was bedeutet, dass die Tortuosität τ_p des Partikels näherungsweise durch $1/\varepsilon_p$ definiert wird [167]. Die Diffusion in der Gasphase des Porengefüges wird beschrieben durch:

$$D_{i,Pore} = \frac{1}{\frac{1}{D_{i,Knud}} + \frac{1}{D_{mix,i,g}}} \quad (5.19)$$

Dabei ist $D_{i,Knud}$ der Knudsendiffusionskoeffizient in einer zylindrischen Pore definiert über $D_{i,Knud} = d_{Pore}/3 \sqrt{8RT/\pi \bar{M}_i}$ und $D_{mix,i,g}$ der Diffusionskoeffizient einer Synthesegaskomponente i bezüglich der variierenden Einsatzgasmischung aus H_2 , CO , CO_2 und N_2 bei Reaktionsbedingungen (siehe Gl. (5.20)).

$$D_{mix,i,g} = D_{mix,i,g,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75} \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (5.20)$$

Dabei stellt $D_{mix,i,g,0}$ den molekularen Diffusionskoeffizienten in einer Gasmischung dar, die aus mehr als 2 Komponenten besteht. Dieser Diffusionskoeffizient berechnet sich über die Näherungslösung nach *Wilke* basierend auf den Diffusionskoeffizienten für binäre Gasmischungen D_{ij} bei 1 bar nach *Baerns* und dem molaren Anteil y_i der zu betrachtenden Spezies in der Gasmischung [13, 168] (siehe Gl. (5.21)).

$$D_{mix,i,g,0} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (5.21)$$

Für die Diffusion der Synthesegasspezies i in der flüssigen Kohlenwasserstoffphase wurde eine Korrelation nach *Wang* verwendet, die dem diffusiven Transport eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius mit dem Häufigkeitsfaktor $D_{i,fl,0}$ und der Aktivierungsenergie $E_{D,i}$ zugrunde legt [152].

$$D_{i,fl} = D_{i,fl,0} e^{-\frac{E_{D,i}}{RT}} \quad (5.22)$$

In Abb. 5.37 ist der aus der Literatur bekannte Diffusionskoeffizient für Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei 14 bar in einer definierten Kohlenwasserstofflösung aus C_{28} -Wachs für verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Literaturdaten bezüglich der Diffusion in der Flüssigphase wurden mithilfe der Korrelation nach Gl. (5.22) modelliert. Die entsprechenden Parameter sind in Tab. 5.4 aufgeführt.

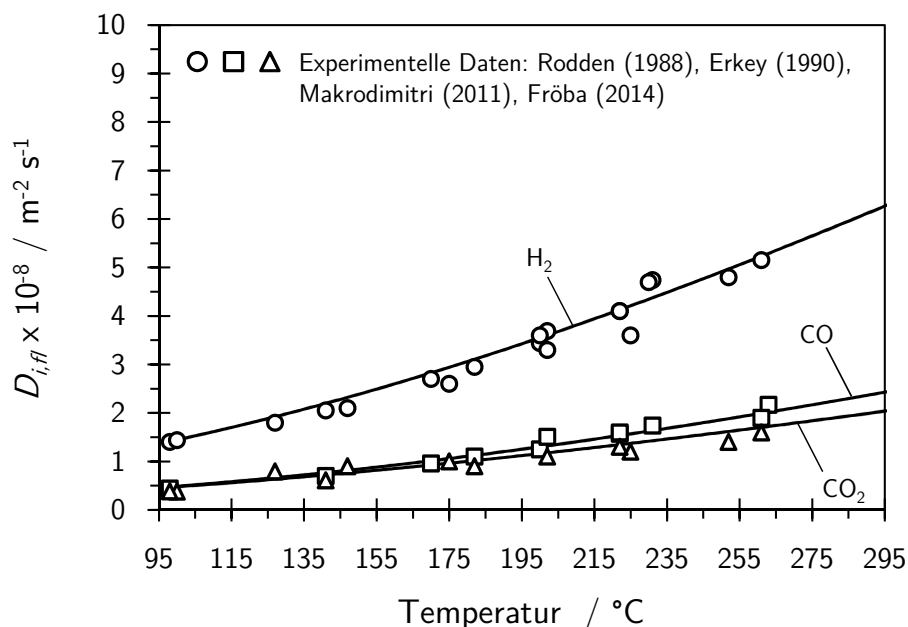


Abb. 5.37: Diffusion von Synthesegasen in einer definierten Flüssigphase aus n-Paraffin (C_{28}) in Abhängigkeit der Temperatur bei 14 bar [152, 169–172].

Des Weiteren ist aus der Literatur bekannt, dass die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Flüssigphase ebenfalls einen Einfluss auf den diffusiven Stofftransport besitzt. Dabei wird die Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Synthesegasspezies in der Flüssigphase erhöht, falls kurzkettige Kohlenwasserstoffe die Zusammensetzung dominieren. Aufgrund der kleineren Molekülgröße stellen sie gegenüber den Synthesegasmolekülen einen geringeren Diffusionswiderstand dar. Dieser Effekt ist in Abb. 5.38 dargestellt, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Kohlenmonoxid über der mittleren C-Zahl bei 14 bar und 200 °C aufgetragen ist. Es ist zu sehen, dass die Diffusion der Synthesegase in der Flüssigphase für mittlere C-Zahlen < 28 stark zunimmt. Als Folge dessen war es für eine exakte Beschreibung der Diffusion zwingend notwendig die Flüssigphasenzusammensetzung in den Poren der partiell gefüllten Partikel zu analysieren. Für den Fall, dass kurzkettige n-Paraffine mit C-Zahlen < 28 die Flüssigphase dominieren, müsste bezüglich der Korrelation nach Wang (siehe Gl. (5.22)) ein Korrekturterm implementiert werden, der die beschleunigende Wirkung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe auf die Diffusion der Reaktanden in der Flüssigphase repräsentiert.

Die Analyse der flüssigen Kohlenwasserstoffe im Porensystems der Katalysatorpartikel erfolgte über Soxhlet-Extraktion und der daran anschließenden Gaschromatographie der nach der Reaktion aus dem Reaktor entnommenen Partikel (Entnahmeprozedur siehe Kapitel 5.4.1.2). Die Partikel wurden zuvor leicht zerstoßen, um ein Eindringen des Lösungsmittels in das Porengefüge

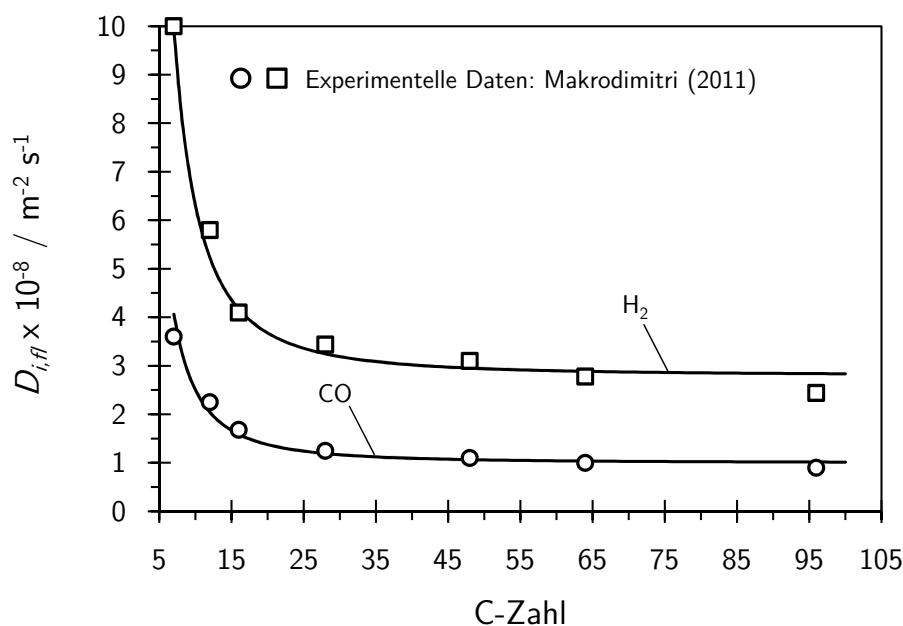


Abb. 5.38: Einfluss der Flüssigphasenzusammensetzung (mittlere C-Zahl) der Kohlenwasserstoffe auf die Diffusion von Synthesegasen bei 14 bar und 200 °C [171].

zu erleichtern. Die Extraktion fand in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol als Lösungsmittel bei 120 °C statt. Um eine vollständige Extraktion der organischen Komponenten zu gewährleisten, wurde die Prozedur 5 Tage lang kontinuierlich durchgeführt. Anschließend wurde die resultierende Flüssigkeit durch Abdampfen des Lösungsmittels Toluol in einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Diese aufkonzentrierte Lösung an extrahierten Kohlenwasserstoffen und Toluol wurde schließlich mithilfe der Gaschromatographie analysiert (Methode siehe Anhang A.1.1).

In Abb. 5.39 sind die Stoffmengenanteile der aus den Katalysatorporen extrahierten n-Paraffine für Temperaturen zwischen 200 °C und 260 °C bei einem H₂-zu-CO-Verhältnis von 2 zu sehen. Der graphische Verlauf der Stoffmengenanteile zeigt, dass die Reaktionstemperatur keinen merklichen Einfluss auf die Flüssigphasenzusammensetzung in den Katalysatorporen besitzt. Folglich konnte im untersuchten Temperaturbereich (200 - 260 °C) eine mittlere C-Zahl von 36 experimentell bestimmt werden. Dieses Ergebnis kann durch 2 sich gegenseitig überlagernde Effekte erklärt werden: i) so führt eine Erhöhung der Temperatur zu einem verstärkten Austrag kurzketziger Kohlenwasserstoffe durch Verdampfung. Der Anteil langkettiger Kohlenwasserstoffe in der Flüssigphase erhöht sich somit bei einem Temperaturanstieg. ii) Wenn die Reaktionstemperatur steigt, fällt der Porennutzungsgrad aufgrund einer starken Porendiffusionslimitierung, die wiederum zu einer Erhöhung des lokalen H₂-zu-CO-Verhältnisses im Inneren des Partikels führt. In Folge dessen erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs im Partikel, wodurch es zu einer verstärkten Bildung von kurzketzigen Kohlenwasserstoffen kommt. Würde ausschließlich dieses Phänomen vorherrschen, dann hätte dies eine Abnahme der mittleren C-Zahl mit der Temperatur zur Folge. Offensichtlich heben sich beide Effekte gegenseitig auf, weshalb für den untersuchten Temperaturbereich eine konstante mittlere C-Zahl von 36 ermittelt wurde.

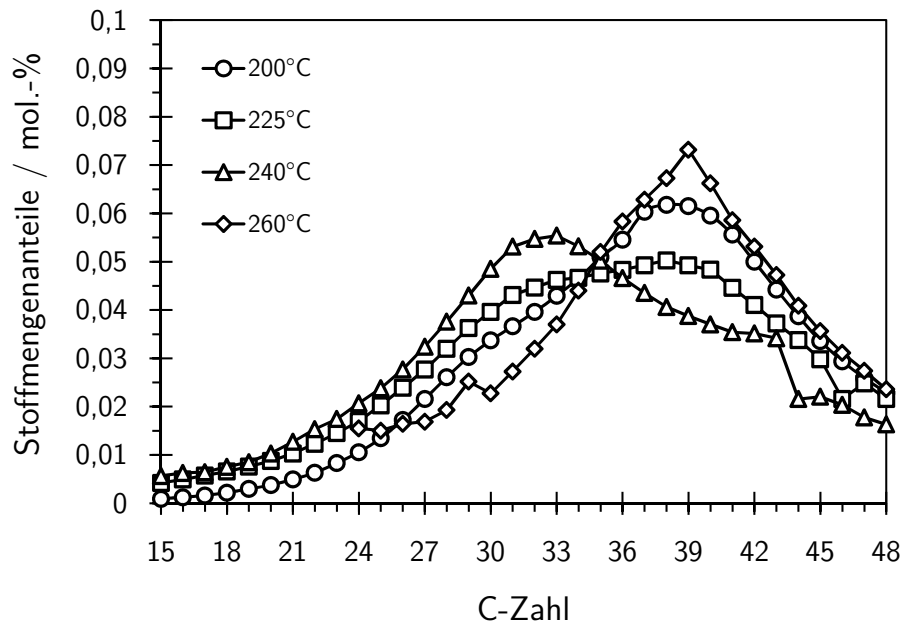


Abb. 5.39: Stoffmengenanteile der n-Paraffine, extrahiert aus den Katalysatorporen nach der Fischer-Tropsch-Synthese bei den jeweiligen Betriebstemperaturen (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.32).

Als Resultat dieser Ergebnisse können die Korrelationen vom Typ Arrhenius zur Beschreibung der Diffusion aus Abb. 5.37 direkt in unser Rechenmodell implementiert werden, da ein Einfluss der Flüssigphasenzusammensetzung auf die Diffusion erst ab einer mittleren C-Zahl < 28 zu verzeichnen ist (siehe Abb. 5.38).

Im Folgenden wird versucht die in den Poren gemessene Verteilung der n-Alkane über ein Modell zu beschreiben, das von einem stationären Gleichgewicht zwischen der Bildungsrate \dot{n}_R und der Verdampfungsrate \dot{n}_V im Porensystem ausgeht (siehe Gl. (5.23)). Die Bildung der flüssigen Kohlenwasserstoffe wird beschrieben über die Schulz-Flory-Verteilung und einem Geschwindigkeitsfaktor k_R bei einem α von 0,85 (siehe Abb. 5.48). Die Verdampfungsrate bzw. der Abtransport von flüssigen Kohlenwasserstoffen wird über den Stoffmengenanteil x_i , den Dampfdruck $p_{D,i}$ und den Diffusionskoeffizienten $D_{FSG,i}$ des jeweiligen Kohlenwasserstoffs im Einsatzgas der Fischer-Tropsch-Synthese ausgedrückt.

$$(1 - \alpha) \cdot \alpha^{i-1} \cdot k_R = x_i \cdot p_{D,i} \cdot D_{FSG,i} \quad (5.23)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient eines n-Alkans mit der C-Zahl i in einer Gasmischung mit der Zusammensetzung $H_2/CO/N_2 = 2/1/1$ bei einem Gesamtdruck von 30 bar bestimmt sich dabei aus der Gleichung nach *Fuller, Schettler und Giddings* (1966), wobei in einem isobaren und isothermen System die Temperatur- und die Druckabhängigkeit vernachlässigt werden kann [13]:

$$D_{FSG,i} \approx \frac{\left(\frac{\bar{M}_{gas} + M_{KW,i}}{M_{gas} \cdot M_{KW,i}} \right)^{0,5}}{\nu_{gas,FSG}^{\frac{1}{3}} + \nu_{KW,i,FSG}^{\frac{1}{3}}} \quad (5.24)$$

Die spezifischen Diffusionsvolumina der Kohlenwasserstoffe $\nu_{KW,i,FSG}$ und des Einsatzgasgemisches $\nu_{gas,FSG}$ bestimmen sich nach *Fuller, Schettler und Giddings* in $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ [13]. In Abb. 5.40 ist die Verteilung der n-Alkane in den Poren bei einer Temperatur von 200 °C dargestellt. Die Zusammensetzung der flüssigen Kohlenwasserstoffe ist mit Hilfe der Schulz-Flory-Verteilung nur für Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl > 35 beschreibbar (durchgezogene Linie). Ab einer C-Zahl < 35 nimmt der Dampfdruck der n-Alkane in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge stark zu, was zu einem merklichen Einfluss der Verdampfungsrate auf die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe führt. Die Zusammensetzung im Bereich $C_{15} - C_{35}$ muss daher durch ein Modell beschrieben werden, dass das Gleichgewicht zwischen der Bildung und der Verdampfung von Reaktionsprodukten berücksichtigt. Dabei wird für ein bekanntes x_i , z.B. für $i = 30$, k_R aus Gl. (5.23) so bestimmt, damit die Bedingung $\dot{n}_R = \dot{n}_V$ erfüllt ist. Für alle weiteren Stoffmengenanteile x_i wird k_R konstant gehalten und aus der Minimierung der Fehlerquadrate zwischen Bildungs- und Verdampfungsrate ein optimaler Wert für x_i numerisch berechnet. Durch diese Methode lassen sich im Bereich zwischen C_{15} und C_{35} die experimentell bestimmten Stoffmengenanteile qualitativ modellieren. Bei C-Zahlen > 35 kann dieses Verfahren aufgrund zu kleiner Dampfdrücke ($p_{D,i} \rightarrow 0$ für $i > 35$) und dem damit verbundenen großen Fehler nicht angewendet werden.

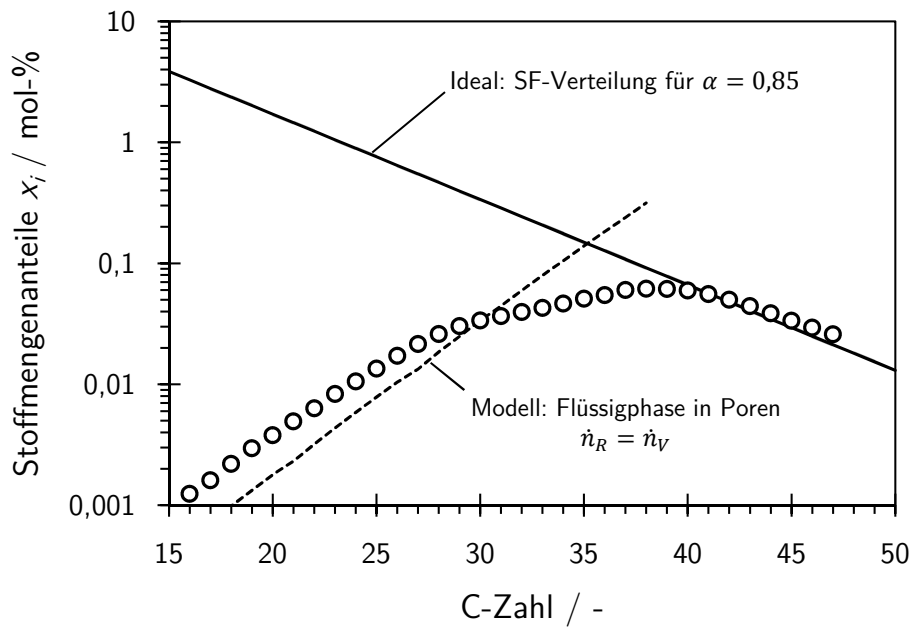


Abb. 5.40: Halblogarithmische Auftragung der Stoffmengenanteile der n-Alkane, extrahiert aus den Katalysatorporen nach der Fischer-Tropsch-Synthese bei 200 °C (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.32).

5.4.1.4 Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts in einem partiell mit Wachs gefüllten Katalysatorpartikel

Die Löslichkeit einer Synthesegaskomponente i in der Flüssigphase wird für gewöhnlich über den temperaturabhängigen Henrykoeffizienten zum Ausdruck gebracht (siehe Gl. (2.18)). In einem flüssigkeitsgefüllten Katalysatorpartikel beschreibt er demnach den Stoffübergang einer Synthesegaskomponente i aus der Gasphase in die Flüssigphase. In Abb. 5.41 sind die entsprechenden konzentrationsbezogenen Henrykoeffizienten bezüglich der jeweiligen Synthesegasspezies in einem SASOL Fischer-Tropsch-Wachs (mittlere C-Zahl = 43) für verschiedene Temperaturen dargestellt [154]. Die Berechnung des konzentrationsbezogenen Henrykoeffizienten erfolgte nach Gl. (5.25). Die Löslichkeiten x_i sind in [154] zu finden. Die Dichte des SASOL Fischer-Tropsch-Waxes mit einer mittleren C-Zahl von 43 bei der jeweiligen Temperatur wurde mithilfe einer Korrelation aus [165] berechnet.

$$H_i(T) \text{ in Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{p_i}{X_i} \frac{M_{C_{43}}}{\rho_{C_{43}}(T) \cdot 43} \quad (5.25)$$

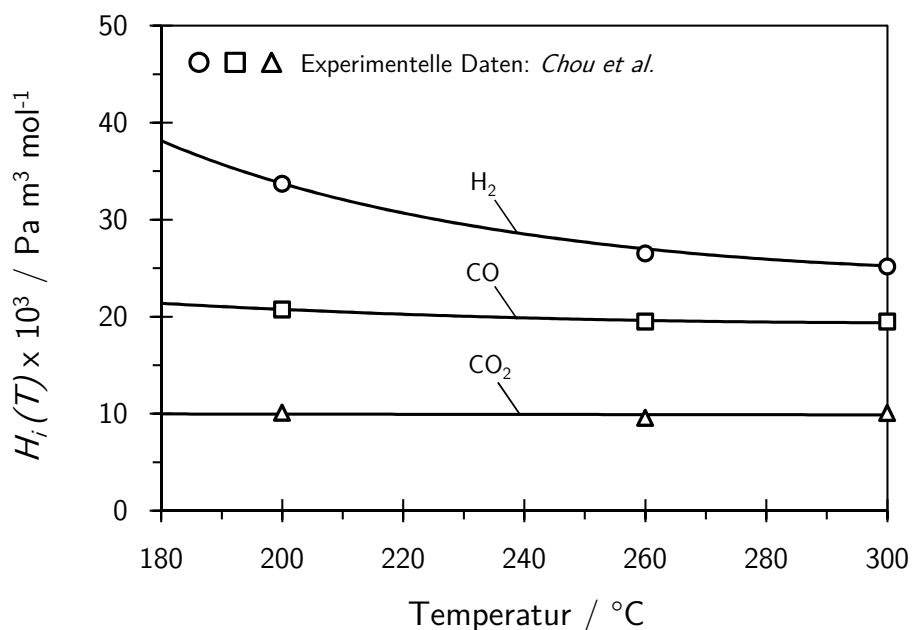


Abb. 5.41: Temperaturabhängige konzentrationsbezogene Henrykoeffizienten der Synthesegase in einem SASOL Fischer-Tropsch-Wachs mit einer mittleren C-Zahl von 43 [154].

Im Allgemeinen nimmt der konzentrationsbezogene Henrykoeffizient von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid im Fischer-Tropsch-Wachs ab. Somit nimmt (bei jeweils gleicher Gasphasenkonzentration: $c_{H_2,g} = 250 \text{ mol m}^{-3}$, $c_{CO,g} = 125 \text{ mol m}^{-3}$, $c_{CO_2,g} = 125 \text{ mol m}^{-3}$) der Anteil der in der Flüssigphase gelösten Synthesegaskomponente nach Gl. (2.18) in folgender Reihenfolge ab: $CO_2 > H_2 > CO$. Des Weiteren zeigt sich im betrachteten Temperaturbereich eine zunehmende Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigen Kohlenwasserstoffen mit der Temperatur

[154, 155]. Auch die Löslichkeit von Kohlenmonoxid im FT-Wachs nimmt mit der Temperatur leicht zu [155]. Für Kohlendioxid ergibt sich im betrachteten Temperaturbereich eine beinahe konstante Löslichkeit [154], wobei *Huang* ebenfalls eine zunehmende Löslichkeit mit der Temperatur feststellen konnte [156].

Die Implementierung der temperaturabhängigen Henrykoeffizienten in das Einzelpartikelmodell erfolgte über die mathematische Beschreibung der in Abb. 5.41 dargestellten Koeffizienten für ein Fischer-Tropsch-Wachs mit einer mittleren C-Zahl von 43. Die Abhängigkeit der Löslichkeit der Synthesegase H_2 , CO und CO_2 von der mittleren C-Zahl der Kohlenwasserstoffverbindungen wurde im Rahmen der Arbeit nicht berücksichtigt, da für den untersuchten Temperaturbereich (200 - 260°C) eine mittlere C-Zahl von 36 gemessen wurde und der dabei auftretende Fehler vernachlässigbar klein ist. So nimmt die Löslichkeit der genannten Synthesegaskomponenten mit einer steigenden Kohlenstoffzahl zu [155, 156]. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Flüssigphasenzusammensetzung kann beispielsweise durch ein komplexes VLE-Modell nach *Marano* und *Holder* (1997) mitberücksichtigt werden [157].

5.4.1.5 Modellierte Größen und Parameter für das Rechenmodell

In diesem Kapitel soll die Effektivität sowie die Selektivität eines einzelnen Katalysatorpartikels anhand verschiedener Kriterien evaluiert werden. In Gl. (5.26) ist die klassische Definition des Porennutzungsgrads für eine Kugel aufgeführt, basierend auf dem Volumenintegral der lokalen Reaktionsrate bezüglich CO dividiert durch die intrinsische Reaktionsrate der CO -Umsetzung unmittelbar an der äußeren Katalysatoroberfläche ($r_{CO,s}$ bei $r = r_p$).

$$\eta = \frac{\int_0^{V_p} r_{CO} dV}{r_{CO,s} V_p} \quad (5.26)$$

Des Weiteren werden über die Gleichungen (5.27) und (5.28) die mittlere Methanselectivität $S_{CH_4,p}$ sowie die mittlere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_p über das Volumenintegral des kugelförmigen Katalysatorpartikels berechnet.

$$S_{CH_4,p} = \frac{3}{r_p^3} \int_0^{r_p} S_{CH_4} r^2 dr \quad (5.27)$$

$$\alpha_p = \frac{3}{r_p^3} \int_0^{r_p} \alpha r^2 dr \quad (5.28)$$

Die Berechnung der lokalen Methanselektivität S_{CH_4} und der lokalen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α erfolgte entsprechend nach Gl. (5.3) und Gl. (5.5). Die zur Modellierung notwendigen Parameter und Reaktionsbedingungen sind zusammenfassend in Tab. 5.4 aufgelistet.

Tab. 5.4: Parameterwerte und Reaktionsbedingungen für das mathematische Modell eines Katalysatorpartikels.

Bezeichnung	Symbol	Wert
Temperatur	T	160-260 °C
Betriebsdruck	p_{ges}	30 bar
Synthesegasverhältnis ($H_2/CO/CO_2/N_2$)	-	2/1/1/2, 4/1/2/5
Katalysatordurchmesser	d_p	5 mm
Scheinbare Dichte (Gl. (5.10))	ρ_{schein}	1600 kg m ⁻³
Porosität (Gl. (5.18))	ε_p	0,53
Tortuosität (näherungsweise $1/\varepsilon_p$)	τ_p	1,9
Porenfüllgrad (siehe Abb. 5.33, Gl. (5.18))	F	0,4-1
Selektivitätskonstante ^a	k_α	0,140
Selektivitäten Exponent ^a	β_i	0,344
Selektivitäten Aktivierungsenergie ^a	ΔE_α	40 kJ mol ⁻¹
CO Diff.konst. der Flüssigphase ^b	$D_{CO,0}$	$5,6 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-2}$
CO ₂ Diff.konst. der Flüssigphase ^b	$D_{CO_2,0}$	$3,5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-2}$
H ₂ Diff.konst. der Flüssigphase ^b	$D_{H_2,0}$	$1,1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-2}$
Aktivierungsenergie der CO Diff. ^b	$E_{D,CO}$	14,9 kJ mol ⁻¹
Aktivierungsenergie der CO ₂ Diff. ^b	E_{D,CO_2}	13,4 kJ mol ⁻¹
Aktivierungsenergie der H ₂ Diff. ^b	E_{D,H_2}	13,5 kJ mol ⁻¹
Wendepunktskonst. der Dämpfung ^c	k_{wp}	2,5
Kompressionskonst. der Dämpfung ^c	k_{kp}	2

^a siehe Gl. (5.5)

^b siehe Gl. (5.22)

^c siehe Gl. (5.29)

5.4.1.6 Implementierung einer Dämpfungsfunktion bezüglich der Methanisierungsrate

Aufgrund seiner kinetischen Parameter zeigt der graphische Verlauf des Reaktionsratenansatzes für Methan vom Langmuir-Hinshelwood-Typ bei sehr kleinen CO-Konzentrationen einen impulsartigen Anstieg und besitzt bei $c_{CO,g} < 1 \text{ mol m}^{-3}$ ein Maximum von $20 \text{ mol kg}_{CO}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für einen numerischen DGL-Löser vom Typ Runge-Kutta (Einschrittverfahren zur iterativen Lösung von Anfangswertproblemen) stellt ein solch kleines zeitliches und lokales Intervall zwischen Minimalwert ($r_{CH_4} = 0 \text{ mol kg}_{CO}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Maximalwert ($r_{CH_4} = 20 \text{ mol kg}_{CO}^{-1} \text{ s}^{-1}$) eine große Herausforderung dar. Trotz einer automatischen Schrittweitenregelung war es nicht möglich den Verlauf des „originalen“ Reaktionsratenansatzes von Methan in diesem infinitesimal kleinen Intervall numerisch abzubilden. Dabei kam es hinsichtlich der simulierten lokalen Konzentrationsverläufe zu starken Schwankungen, die schließlich zu einem Abbruch der Simulation führten.

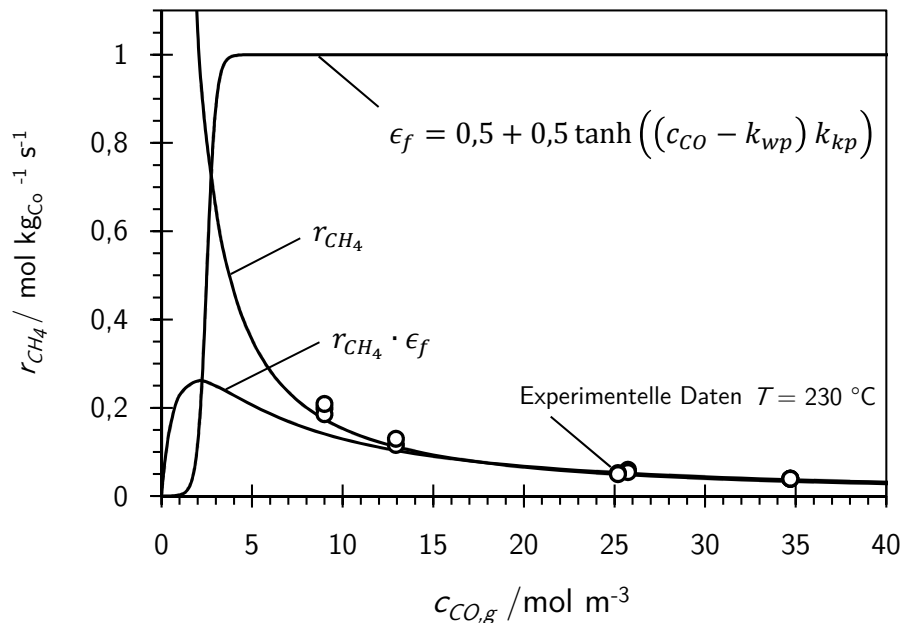


Abb. 5.42: Einfluss der Dämpfungsfunktion ϵ_f auf den reaktionskinetischen Ansatz der Methanisierung bei sehr kleinen Eingangskonzentrationen an Kohlenmonoxid ($p_{ges} = 30 \text{ bar}$, $p_{H_2} = 10 \text{ bar}$, $p_{CO+N_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 230 \text{ °C}$, $\tau^* = 6\text{-}30 \text{ kg}_{CO} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO} = 10 \%$, $d_p < 150 \text{ }\mu\text{m}$).

Als Lösung für dieses Stabilitätsproblem wurde bezüglich dem Reaktionsratenansatz der Methanisierung eine Dämpfungsfunktion ϵ_f implementiert, die bei sehr kleinen CO-Konzentrationen $c_{CO,g} < 2 \text{ mol m}^{-3}$ den impulsartigen Anstieg der Methanisierungsrate abschwächt (siehe Abb. 5.42, Gl. (5.29)).

$$\epsilon_f = 0,5 + 0,5 \tanh((c_{CO} - k_{wp}) k_{kp}) \quad (5.29)$$

Da diese Modifikation des Ansatzes nur innerhalb eines infinitesimal kleinen lokalen Bereichs im Zentrum des Katalysatorpartikels „in Kraft tritt“, kann der sich daraus ergebende Fehler hinsichtlich integral berechneter Größen (Porennutzungsgrad, Methanselektivität) vernachlässigt werden.

5.4.2 Berechnungsergebnisse der Simulation unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse sich lokal verändernder Konzentrations-, Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile im Katalysatorpartikel unter Verwendung eines konventionellen Synthesegases präsentiert (siehe Abb. 5.43, Abb. 5.44 und Abb. 5.45). Die berechneten Verläufe werden dabei immer auf die entsprechenden vorliegenden Werte an der äußeren Katalysatoroberfläche referenziert und sind für 2 Fälle abgebildet: (A) bei geringem Einfluss der Porendiffusion (200 °C) und (B) bei einer starken Porendiffusionslimitierung (260 °C). Die erhaltenen Profile werden anschließend mit Hilfe der Gleichungen (5.26), (5.27) und (5.28) über das Katalysatorvolumen integriert und mit den experimentellen Daten der effektiven Reaktionskinetik verglichen, um die Güte der Simulation beurteilen zu können.

5.4.2.1 Lokale Konzentrations-, Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile im Katalysatorpartikel

In Abb. 5.43 sind die dimensionslosen Konzentrationsprofile von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einer Temperatur von 200 °C (A) und 260 °C (B) dargestellt. Es ist zu sehen, dass unter Verwendung von technischen Katalysatordurchmessern (hier $d_p = 5 \text{ mm}$) in Festbettreaktoren auch bei niedrigen Betriebstemperaturen (A) Konzentrationsgradienten im Partikel aufgrund einer intrapartikulären Stofftransportlimitierung auftreten. Wie erwartet verstärkt sich dieser Effekt bei erhöhten Temperaturen. Dabei sinkt die lokale Konzentration an Kohlenmonoxid schneller als jene an Wasserstoff, was auf ein niedrigeres Verhältnis von Diffusion zu Abreaktion zurückzuführen ist. Somit ist hinsichtlich der untersuchten Bedingungen die Fischer-Tropsch-Reaktion durch den diffusiven Transport von Kohlenmonoxid limitiert. Durch eine volumengewichtete Integration der in Abb. 5.43 dargestellten Konzentrationsprofile erhält man die mittlere Konzentration der jeweiligen Einsatzgasspezies. Dabei ergibt sich aus dem Quotienten der mittleren Konzentration an CO und der an der äußeren Katalysatoroberfläche vorliegenden jeweiligen Konzentration der Porennutzungsgrad η für eine Reaktion pseudo-1. Ordnung bezüglich CO (gestrichelte Linien im Diagramm). Allerdings ist der auf diese Weise berechnete Porennutzungsgrad sehr viel kleiner als eins (0,46 bzw. 0,2 bei 200 °C bzw. 260 °C) und zeigt damit keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten höheren Nutzungsgraden von 0,7 bzw. 0,35 bei 200 °C bzw. 260 °C (vergleiche Abb. 5.46). Daher müssen für eine exakte Berechnung des Porennutzungsgrads η die ebenfalls durch die Konzentrationsgradienten beeinflussten Reaktionsratenprofile herangezogen werden.

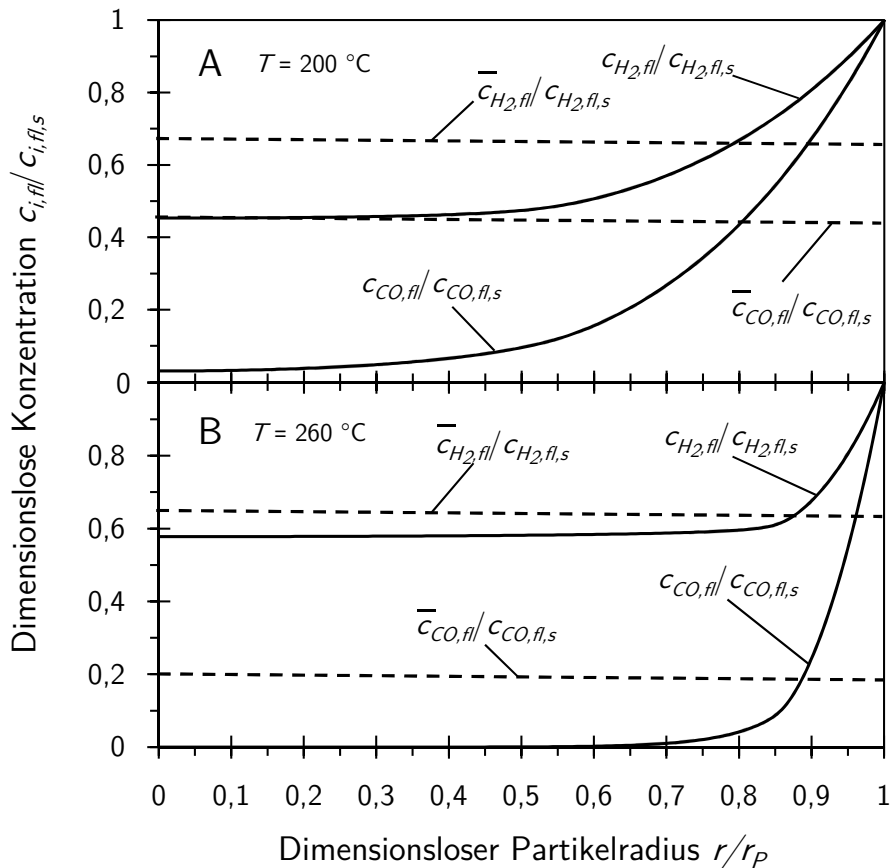


Abb. 5.43: Dimensionslose Konzentrationsprofile und mittlere Konzentrationen (gestrichelte Linien) von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius bei 200 °C (A) und 260 °C (B) ($p_{ges} = 30\text{ bar}$, $p_{H_2} = 10\text{ bar}$, $p_{CO} = 5\text{ bar}$, $p_{N_2} = 15\text{ bar}$, $d_p = 5\text{ mm}$, $F(200\text{ °C}) = 0,98$, $F(260\text{ °C}) = 0,4$).

In Abb. 5.44 sind die dimensionslosen Reaktionsraten der Methanisierung (r_{CH_4} , Gl. (5.2), Tab. 5.1), der Bildung an Fischer-Tropsch-Produkten ($r_{C_{2+}}$, Gl. (5.2), Tab. 5.1) und des Gesamtverbrauchs an Kohlenmonoxid ($r_{CO} = r_{CH_4} + r_{C_{2+}}$) in Abhängigkeit des Partikelradius dargestellt. Die Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten nimmt aufgrund des sehr kleinen $K_{C_{2+}}$ -Wertes des Adsorptionsterms ($\ll 1$) im Partikel kontinuierlich ab. Somit kann die C_{2+} -Rate zu einem Ansatz 1. Ordnung bezüglich H_2 und CO vereinfacht werden, was eine Abnahme der Bildungsrate der Fischer-Tropsch-Produkte aufgrund der vorliegenden Konzentrationsgradienten an H_2 und CO erklärt. Betrachtet man sich den Verlauf der Methanisierungsrate, dann ist der Einfluss des Adsorptionsterms für $c_{CO,fl} > 1\text{ mol m}^{-3}$ sehr groß ($K_{CH_4} \gg 1$), was zu einer negativen Reaktionsordnung hinsichtlich CO führt. Aufgrund des Abfalls der Konzentration an Kohlenmonoxid im Partikel, bedingt durch Porendiffusion, nimmt der Einfluss des Reaktionsgeschwindigkeitsterms stark zu, was dazu führt, dass die Reaktionsordnung bezüglich CO formal von negativ auf positiv umschlägt. Als Folge dessen steigt die dimensionslose Reaktionsrate von Methan aufgrund der negativen Reaktionsordnung an CO im Partikelzentrum an und fällt im Anschluss daran auf einen Wert von null, da sich für sehr kleine CO -Konzentration die Reaktionsordnung von Kohlenmonoxid vom Negativen ins Positive verändert. Die Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid wird als Summe der beiden einzelnen Reaktionsraten dargestellt. Bei niedrigen

Temperaturen (A) wird der Verlauf der Reaktionsrate der Kohlenmonoxidumsetzung maßgeblich durch den Verlauf der Fischer-Tropsch-Bildungsrate beeinflusst. Allerdings führt mit zunehmender Temperatur der stärker werdende Einfluss der Porendiffusion zu einem starken Anstieg des Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnisses im Partikel und damit zu einer erhöhten Methanbildung (B). Bei stark erhöhten Temperaturen ist somit für den Verlauf der Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid der Verlauf der Methanisierungsrate ausschlaggebend. Folglich würde bei einer weiteren Erhöhung der Betriebstemperatur die dimensionslose Verbrauchsrate an CO einen Wert von eins überschreiten (in Abb. 5.44 nicht gezeigt). Ab einem Wert von 0,6 für den dimensionslosen Partikelradius ist bei 260 °C die Konzentration an CO im Partikel vollständig verarmt; die Reaktion kommt demzufolge zum Erliegen.

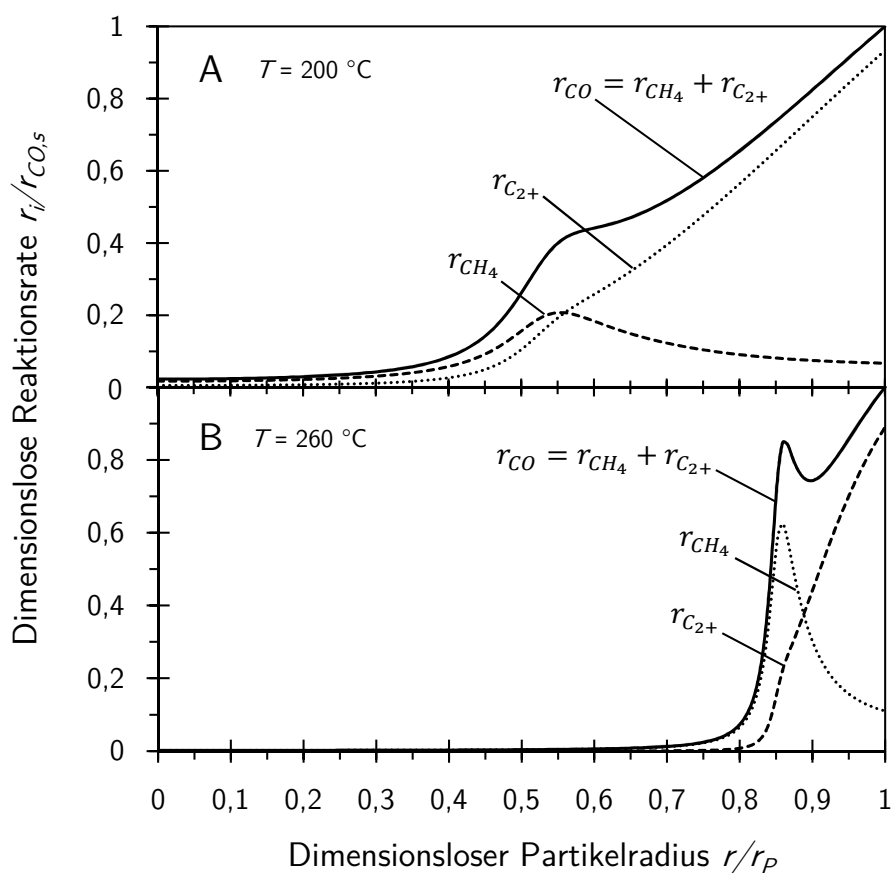


Abb. 5.44: Dimensionslose Reaktionsratenprofile in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius bei 200 °C (A) und 260 °C (B) (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.43).

Die Veränderung der Reaktionsratenprofile besitzt ebenfalls einen Einfluss auf die lokale Selektivität zu Methan sowie auf die lokale Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α im Katalysatorpartikel (berechnet nach Gl. (5.3) und Gl. (5.5)). Die starke Verarmung der limitierenden Komponente CO im Partikel führt zu einem ansteigenden Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis. Wie bereits im Kapitel 5.1.2 ausführlich diskutiert, erhöht sich mit einem steigenden H_2/CO -Verhältnis die Selektivität zu Methan aufgrund einer erhöhten Kettenabbruchwahrscheinlichkeit. Dies führt neben der Bildung von mehr Methan auch zu einer höheren Selektivität zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bzw. zu einer Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α im Zentrum des

Partikels (siehe Abb. 5.45). Entsprechend dem Einfluss der Porendiffusion liegt auch hier eine Verstärkung des Effekts bei erhöhter Temperatur vor.

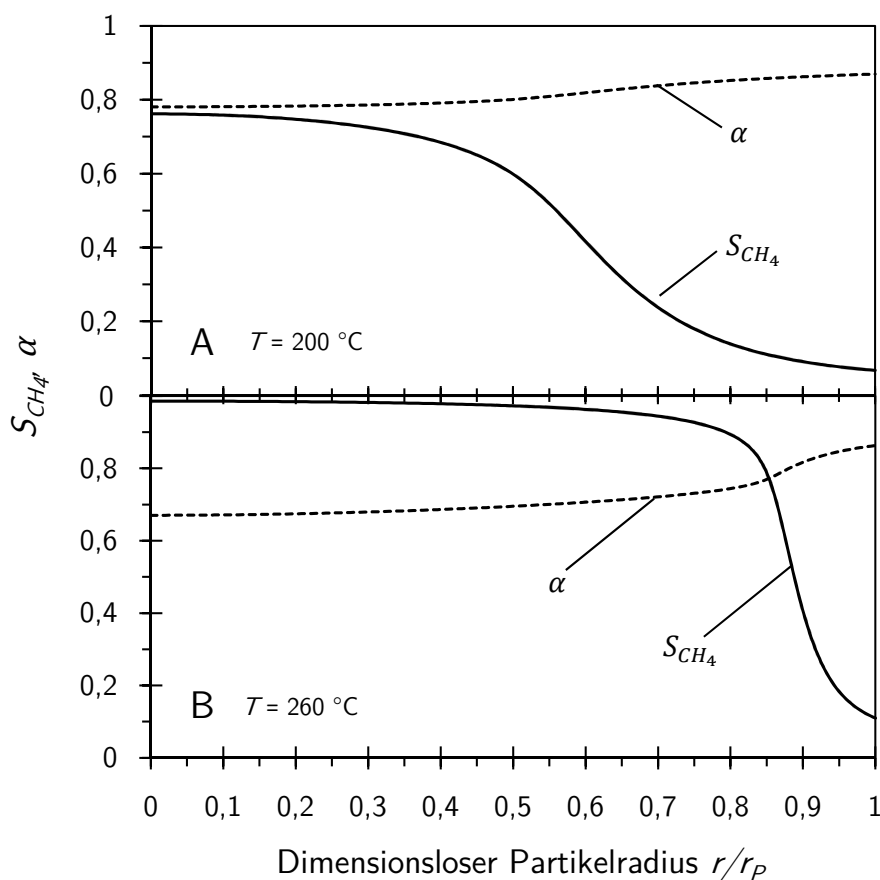


Abb. 5.45: Methanselektivität und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius bei 200 °C (A) und 260 °C (B) (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.43).

5.4.2.2 Modellierung der porendiffusionslimitierten Kinetik unter Variation der Temperatur

Der Porennutzungsgrad η wurde gemäß Gl. (5.26) berechnet. In Abb. 5.46 wird der durch volumengewichtete Integration der simulierten Reaktionsratenprofile der CO-Umsetzung berechnete Porennutzungsgrad für ein Synthesegasverhältnis von $H_2/CO = 2$ und 4 mit der Messung verglichen. Hierbei fällt zunächst auf, dass der Porennutzungsgrad erwartungsgemäß mit steigender Temperatur sinkt. Die chemische Reaktion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid läuft dabei schneller ab als der diffusive Transport der Moleküle zu den katalytisch aktiven Zentren. Dies führt zu Konzentrationsgradienten der jeweiligen Reaktanden im Partikel und simultan zu einem Rückgang der lokalen Reaktionsrate der CO-Umsetzung verglichen mit der entsprechenden Reaktionsrate an der externen Katalysatoroberfläche (siehe Abb. 5.44). Folglich wird der Katalysatorpartikel nicht vollständig genutzt und die effektive Reaktionsrate sinkt, was durch den Porennutzungsgrad η beschrieben wird.

In Abb. 5.46 ist eine Absenkung des Porennutzungsgrads bei einer Erhöhung des Synthesegasverhältnisses von 2 auf 4 zu beobachten, was mit der geringeren Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid begründet werden kann. Die aus der Simulation berechneten Porennutzungsgrade bilden die gemessenen Daten für ein Synthesegasverhältnis von 2 relativ gut ab. Die Abweichung der gemessenen und berechneten Daten bei 240 °C war reproduzierbar; der Effekt konnte jedoch nicht erklärt werden. Bezüglich einem Synthesegasverhältnis von 4 liefert das Rechenmodell eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung.

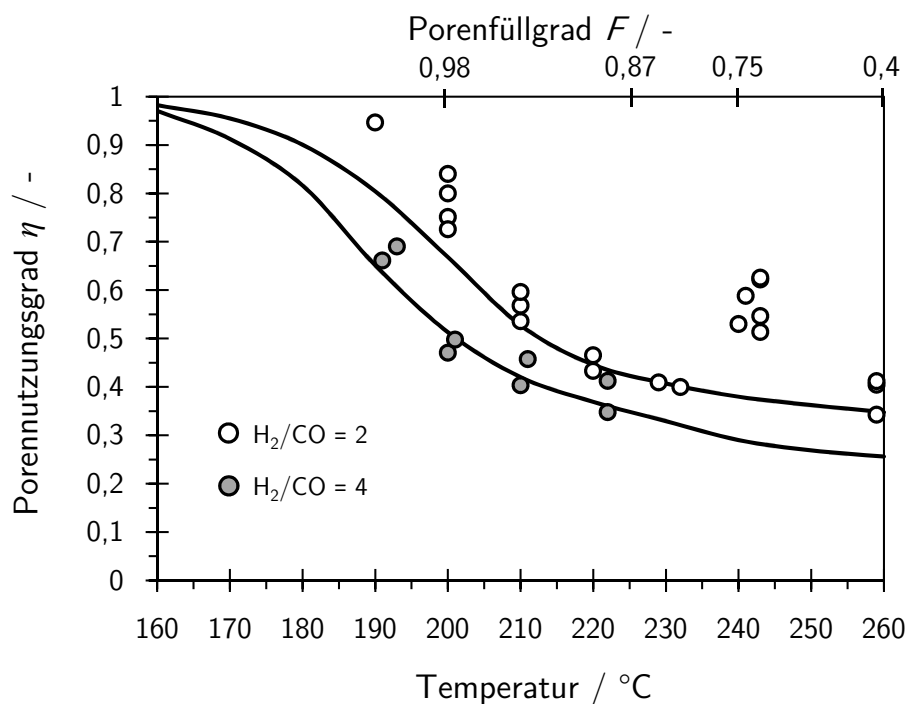


Abb. 5.46: Porennutzungsgrad η in Abhängigkeit der Temperatur und des Porenfüllgrads für ein Wasserstoff zu Kohlenmonoxid Verhältnis von 2 und 4 ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO} = 2,5$ bar oder 5 bar, $p_{N_2} = 15$ bar oder 17,5 bar, $\tau^* = 68 - 1485 \text{ kg}_{CO} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO} = 10\%$, $d_p = 5$ mm). Hinweis: Die experimentellen Porennutzungsgrade wurden aus dem Verhältnis der gemessenen effektiven Reaktionsrate der CO-Umsetzung und der entsprechenden intrinsischen modellierten Reaktionsrate bestimmt ($\eta_{exp} = r_{CO,eff,exp} / r_{CO,intr,model}$).

In Abb. 5.47 ist der oben beschriebene Effekt der Porendiffusionshemmung auf die effektive Reaktionsrate der CO-Umsetzung graphisch dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur stärker zu als die Diffusionsgeschwindigkeit. Die Reaktanden werden somit an den katalytisch aktiven Zentren schneller umgesetzt als dass sie durch den diffusiven Stofftransport nachgeliefert werden können. Dadurch ergibt sich in Abb. 5.47 eine zunehmende Abweichung der effektiven von der intrinsischen Reaktionsrate bei erhöhter Temperatur. Die intrinsische Reaktionsrate der Umsetzung an Kohlenmonoxid ist nach Gl. (5.1) und Gl. (5.2) modelliert. Der Verlauf der effektiven Reaktionsrate kann mithilfe der berechneten Porennutzungsgrade η aus Abb. 5.46 sehr gut beschrieben werden. Der bereits in Abb. 5.46 zu verzeichnende „Ausreißer“ bei einer Temperatur von 240 °C ist jedoch auch hier zu sehen.

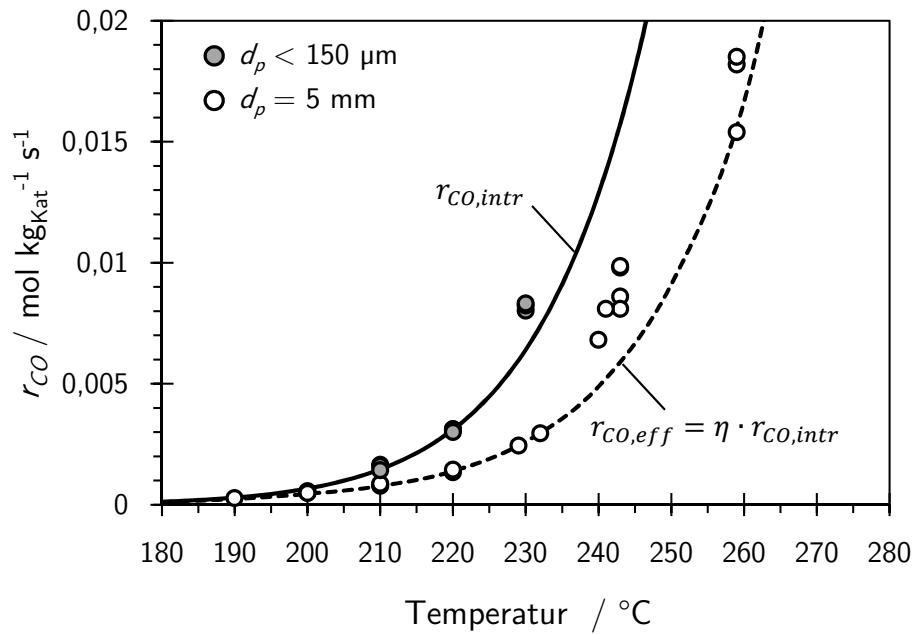


Abb. 5.47: Intrinsische und effektive Reaktionsrate der Umsetzung von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit der Temperatur für ein Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis von 2 (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.46).

Die in Abb. 5.48 dargestellte mittlere Selektivität zu Methan $S_{CH_4,p}$ sowie die mittlere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_p wurden nach Gl. (5.27) und Gl. (5.28) durch Integration der jeweiligen Selektivitätsprofile im Partikel (siehe Abb. 5.43) berechnet. In Abb. 5.48 sind die durch das Rechenmodell ermittelten Werte (durchgezogene Linien) sowie die experimentell bestimmten Werte für ein Synthesegasverhältnis (H_2/CO) von 2 (A) und 4 (B) gegenüber der Temperatur aufgetragen. Im Allgemeinen wird deutlich, dass bei Verwendung technischer Partikel eine Temperaturerhöhung zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Methanselectivität und einer Abnahme des α -Wertes führt. Dieser eindeutige Trend konnte unter intrinsischen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Aufgrund dem forcierten Einfluss der Porendiffusionshemmung bei erhöhter Temperatur verarmt die Komponente Kohlenmonoxid stärker als die Komponente Wasserstoff, was im Partikelzentrum zu einem stark ansteigenden lokalen Synthesegasverhältnis (H_2/CO) führt. Dadurch erhöht sich wiederum die Kettenabbruchwahrscheinlichkeit. Demzufolge kommt es zu einer verstärkten Bildung von Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bzw. zu einer Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Wie erwartet, tritt bei einer niedrigeren CO-Konzentration im Einsatzgas der FTS ($H_2/CO = 4$) dieser Effekt stärker auf (siehe Abb. 5.48 (B)). Aufgrund der geringeren Einsatzgaskonzentration an Kohlenmonoxid liegt bereits an der äußeren Oberfläche des Katalysators ein erhöhtes Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis vor. Dadurch kommt es zu einer frühzeitigeren Verarmung von Kohlenmonoxid im Partikel und folglich zu einem früheren zu beobachtenden Auftreten des Einflusses der Porendiffusionshemmung auf die Produktselektivitäten. Allerdings wird durch ein erhöhtes H_2/CO -Verhältnis die Wirkung der Porendiffusion nicht verstärkt, was durch die nahezu identischen Steigungen der CH_4 -Selektivität und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Temperatur für ein Synthesegasverhältnis von 2 (A) und 4 (B) deutlich wird. Der Vergleich der gemessenen und berechneten

Werte zeigt für beide Synthesegasverhältnisse eine sehr gute Übereinstimmung. Das Rechenmodell ist somit in der Lage im betrachteten Tieftemperaturbereich eine Prognose bezüglich der Produktselektivitäten abzugeben.

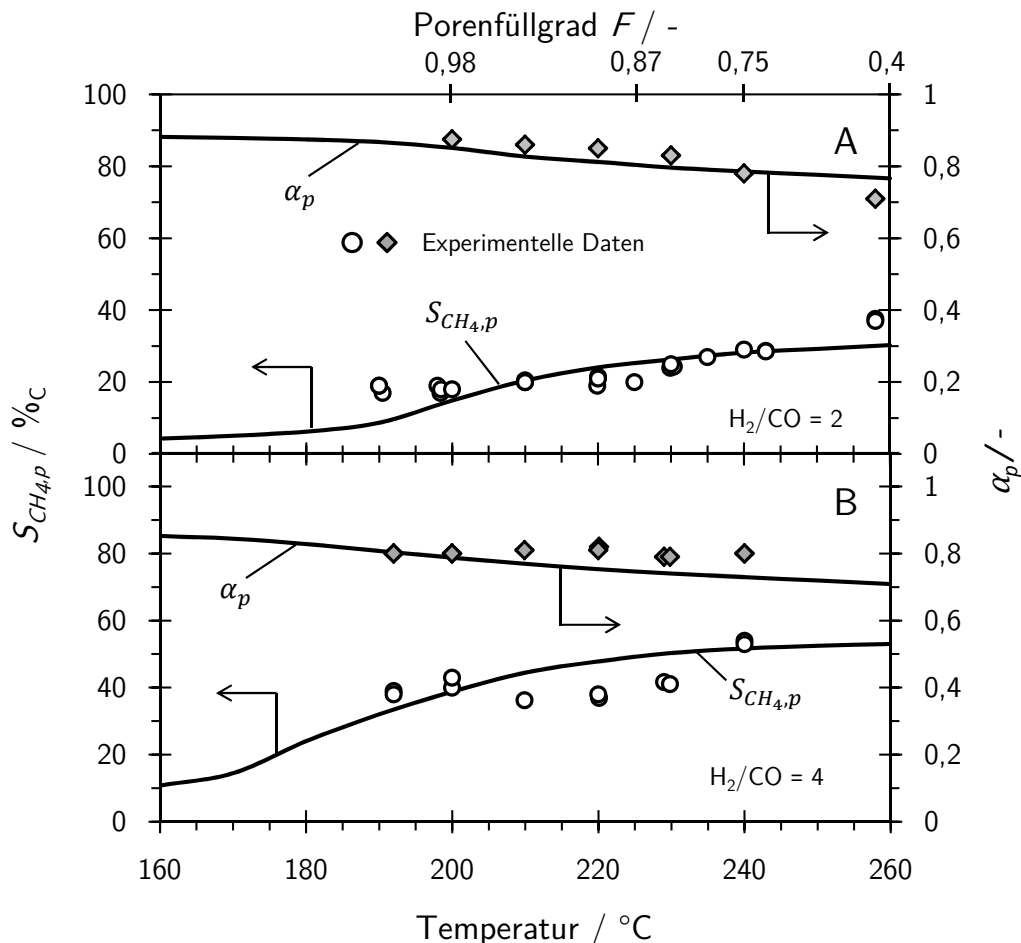


Abb. 5.48: Mittlere Methanselektivität und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Temperatur und des Porenfüllgrads für ein Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis von 2 und 4 (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.46).

5.4.2.3 Berechnungsergebnisse des Porennutzungsgrads und der mittleren Methanselektivität für variierende Partikeldurchmesser und Synthesegaseingangskonzentrationen

Nachfolgend wird gezeigt, inwiefern sich eine Variation des Partikeldurchmessers d_p und der Synthesegaszusammensetzung (H_2/CO) unter Tieftemperatursynthesebedingungen (200 - 240 °C) auf die Effektivität des Katalysators sowie auf die Methanselektivität auswirken. Der Porennutzungsgrad η sowie die mittlere Methanselektivität $S_{CH_4,p}$ werden dabei wie in Kapitel 5.4.2.2 nach Gl. (5.26) und Gl. (5.27) berechnet. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung von Experiment und Simulation (siehe Kapitel 5.4.2.2) können die für den untersuchten Kobaltkatalysator berechneten Verläufe als realistisch betrachtet werden.

Variation des Partikeldurchmessers

Die in Abb. 5.49 dargestellten Berechnungsergebnisse der Simulation zeigen, dass sowohl der Porennutzungsgrad (A) als auch die Methanselektivität (B) vom Partikeldurchmesser (0 - 5 mm) abhängig sind. Bei sehr kleinen Partikeldurchmessern ($d_p \rightarrow 0$) werden intrinsische Reaktionsbedingungen ($\eta = 1$, $S_{CH_4,p}(200 - 240^\circ\text{C}) = 7 - 9\text{‰}$) erreicht und ein Einfluss der Porendiffusion kann ausgeschlossen werden. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser werden die Diffusionswege im mesoporösen Katalysatorpartikel länger und der Einfluss der Porendiffusion auf die Effektivität sowie die Methanselektivität stärker. Folglich fällt der Porennutzungsgrad des Kobaltkatalysators bei einer Erhöhung des Partikeldurchmessers stark ab. Umgekehrt proportional dazu steigt die Methanselektivität. Wie bereits diskutiert, ist dieser Effekt bei erhöhter Temperatur verstärkt zu beobachten.

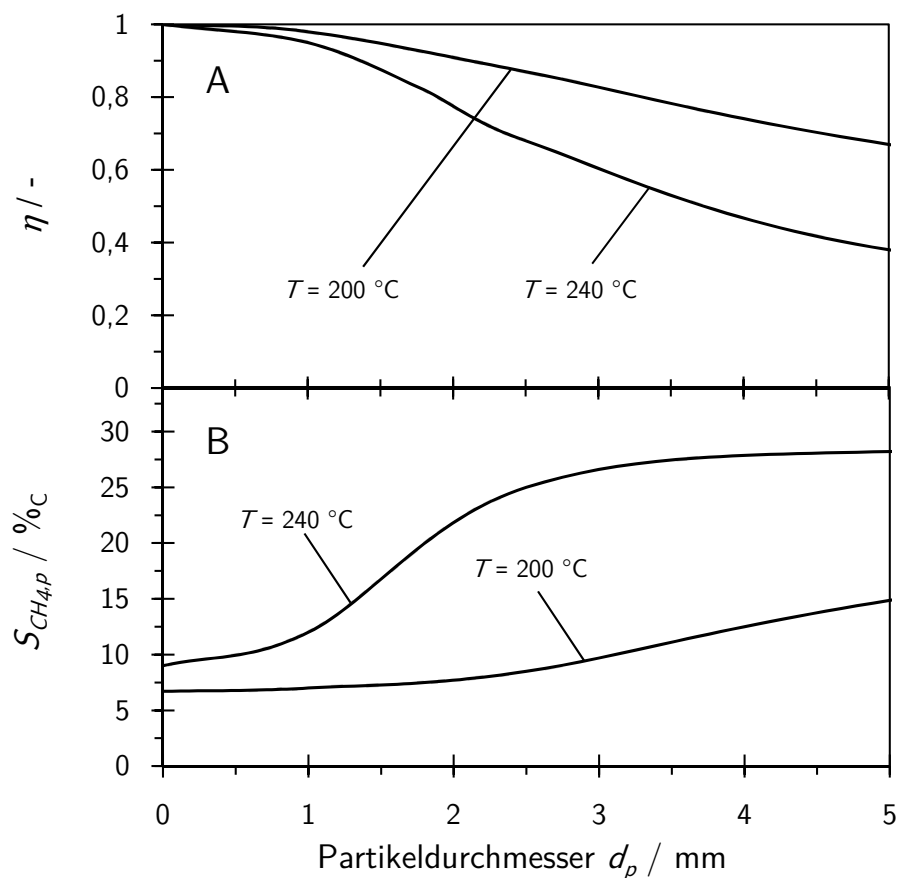


Abb. 5.49: Porennutzungsgrad (A) und mittlere Methanselektivität (B) in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers unter Tieftemperatursynthesebedingungen ($p_{ges} = 30\text{ bar}$, $p_{H_2} = 10\text{ bar}$, $p_{CO} = 5\text{ bar}$, $p_{N_2} = 15\text{ bar}$, $T = 200 - 240^\circ\text{C}$, $F(200^\circ\text{C}) = 0,98$, $F(240^\circ\text{C}) = 0,75$).

Hinsichtlich technisch relevanter Partikelgrößen (1 - 3 mm) variiert η zwischen ≈ 1 und 0,85 bei 200°C und 0,95 und 0,6 bei 240°C . Die mittlere Methanselektivität nimmt bei 200°C Werte zwischen 7‰ und 10‰ und bei 240°C Werte zwischen 12‰ und 25‰ an. Somit kann gesagt werden, dass sich mit zunehmend größeren Partikeln der Einfluss der Temperatur stärker

auf die Effektivität und Selektivität des Partikels auswirkt. Folglich sollte bei Einsatz großer Partikel eine niedrigere Temperatur für den Synthesebetrieb gewählt werden.

Variation der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid

Die Reduktion der Kohlenmonoxidkonzentration im Einsatzgas der FTS führt (bei konstanter H_2 -Konzentration) zu zwei Effekten: Aufgrund der Reduktion der CO-Konzentration im Synthesegas tritt eine Limitierung der chemischen Reaktion durch Porendiffusion früher auf, was zu einer Abnahme des Porennutzungsgrads führt (siehe Abb. 5.50 (A)).

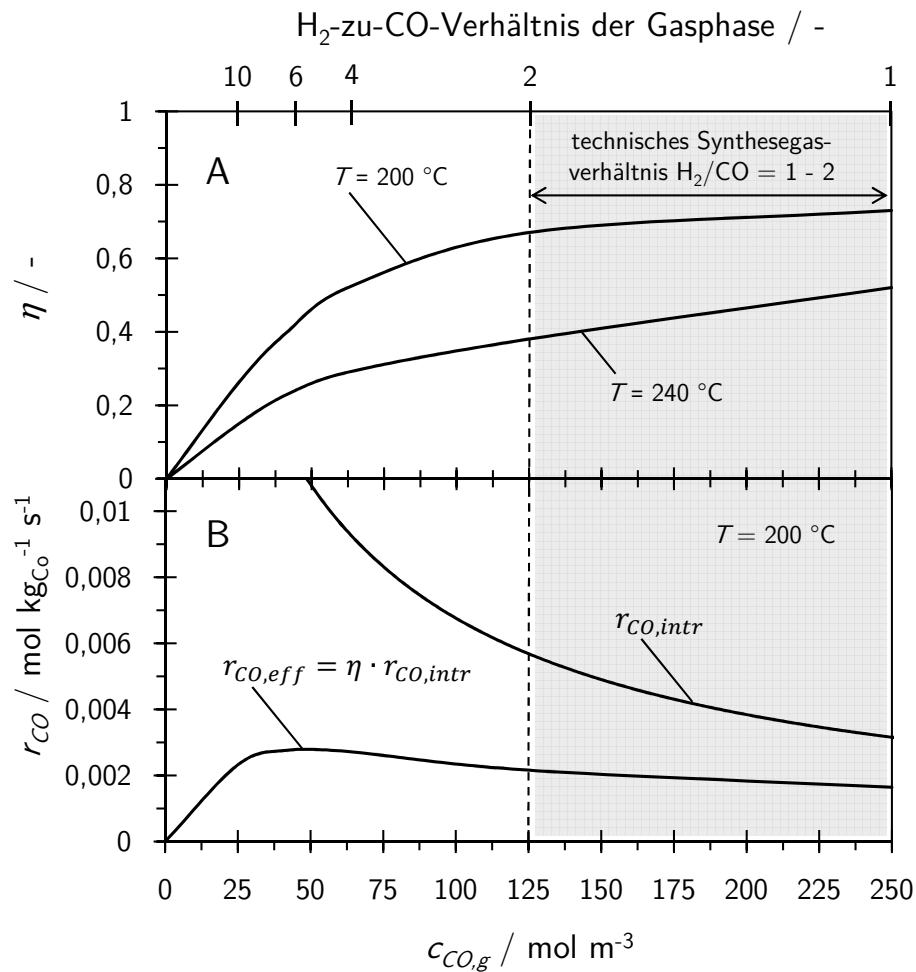


Abb. 5.50: Porennutzungsgrad (A) und Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid bei 200 °C (B) in Abhängigkeit der Kohlenmonoxid Synthesegaskonzentration ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO} = 0 - 5$ bar, $p_{N_2} = 15 - 20$ bar, $T = 200 - 240$ °C, $d_p = 5$ mm).

Allerdings adsorbieren aufgrund der niedrigeren CO-Eingangskonzentration auch weniger CO-Moleküle auf der Katalysatoroberfläche, was dazu führt, dass ein größerer Anteil an aktiven Zentren nicht durch Kohlenmonoxid blockiert wird. Trotz eines sinkenden Porennutzungsgrads erfolgt die Umsetzung der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidmoleküle aufgrund der geringeren

Hemmwirkung der CO-Adsorption schneller, was zunächst einen Anstieg der effektiven Reaktionsrate bewirkt (siehe Abb. 5.50 (B)). Erst bei sehr großen Synthesegasverhältnissen ($H_2/CO > 10$) und dementsprechend kleinen Porennutzungsgraden sinkt die effektive Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid. Des Weiteren wirkt sich die Erhöhung des Synthesegasverhältnisses ebenfalls auf die Selektivität bezüglich Methan und langkettigen Kohlenwasserstoffen aus, was bereits in Kapitel 5.1.2 unter intrinsischen Bedingungen experimentell simuliert wurde. Dabei können die aus Abb. 5.14 und Abb. 5.16 bekannten Verläufe der Methanselektivität und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für technische Partikel bestätigt werden (vergleiche Abb. 5.51).

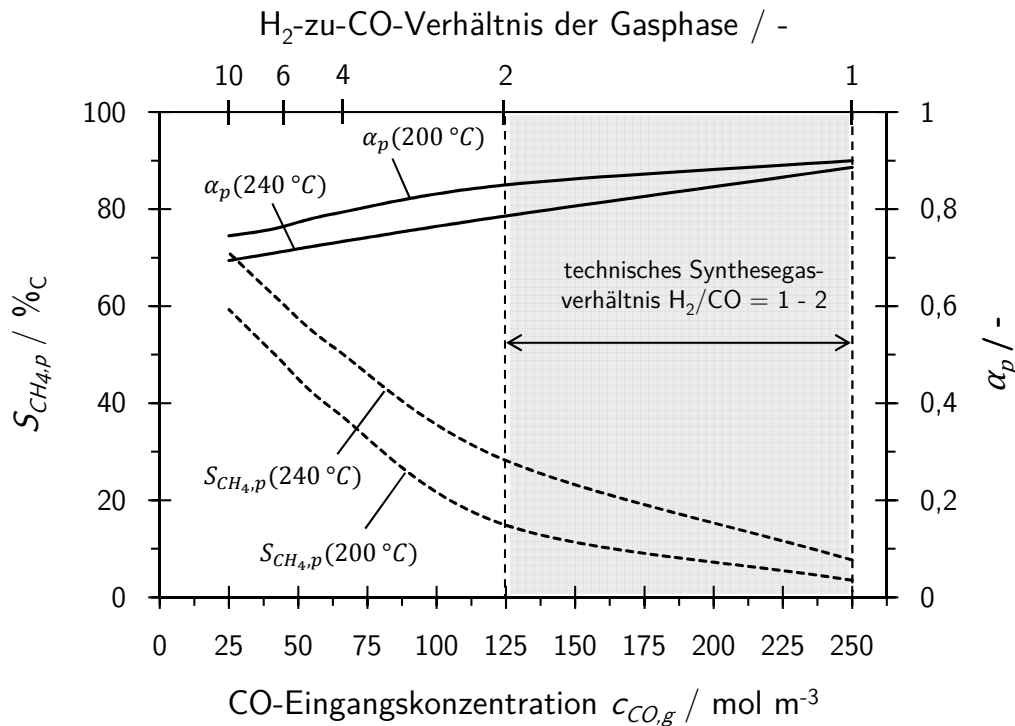


Abb. 5.51: Mittlere Methanselektivität und mittlere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit unter Tieftemperatursynthesebedingungen für ein variierendes Synthesegasverhältnis (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.50).

Allerdings ist in Abb. 5.51 ein stärkerer Temperatureinfluss auf Grund von Porendiffusion bezüglich der betrachteten Parameter zu verzeichnen. Im Bereich industriell eingesetzter Synthesegasverhältnisse (grau akzentuierter Bereich im Diagramm) ist unter Tieftemperatursynthesebedingungen (200 - 240 °C) bei Einsatz von 5 mm Partikeln der Einfluss der Porendiffusion schwach ausgeprägt. So liegt die Methanselektivität bei einem Synthesegasverhältnis von 1 zwischen 5 und 10 %C und erreicht bei einer Erhöhung des Synthesegasverhältnisses auf 2 Werte zwischen 15 und 30 %C. Die mittlere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_p besitzt im Vergleich zur mittleren Methanselektivität eine geringere Temperaturabhängigkeit und nimmt bezüglich einem Synthesegasverhältnis von 1 einen Wert von 0,9 an, der sich bei einer Erhöhung des Verhältnisses auf 2 zwischen 0,8 (240 °C) und 0,86 (200 °C) einstellt. Bei Einsatz von industriell relevanten Partikelgrößen (1 - 3 mm) ist mit einem geringeren Einfluss der Porendiffusionshemmung auf die hier betrachteten Produktselektivitäten zu rechnen (siehe Abb. 5.49).

5.4.3 Berechnungsergebnisse unter Verwendung eines kohlenstoffdioxidreichen Synthesegases

Die in Kapitel 5.2 präsentierten Ergebnisse haben gezeigt, dass durch den Einfluss der Porendiffusion es im Partikel zu Konzentrationsgradienten an Kohlenmonoxid kommt. Bei sehr kleinen Konzentrationen an CO in einem CO₂-reichen Synthesegas kann es zu einer Umsetzung an Kohlendioxid kommen. Daher wurde das mathematische Modell eines einzelnen mesoporösen Kobaltkatalysators um die jeweiligen Gleichungen zur Beschreibung des diffusiven Transports von CO₂ im Porengefüge des Partikels sowie zur Beschreibung der Reaktionskinetik der CO₂-Umsetzung erweitert. Die Simulation der Umsetzung an Kohlendioxid bei stark porendiffusionslimitierten Reaktionsbedingungen ($d_p = 5 \text{ mm}$, $T > 220^\circ\text{C}$) soll zeigen, inwiefern ein Einfluss auf die Reaktionsrate an Kohlenmonoxid sowie auf die mittlere Methanselektivität besteht oder ob Kohlendioxid im Rahmen der Fischer-Tropsch-Synthese als inert betrachtet werden kann.

5.4.3.1 Lokale Konzentrations- und Reaktionsratenprofile im Katalysatorpartikel

Die Simulationsergebnisse des Rechenmodells wurden für ein Synthesegas mit einer konstanten Zusammensetzung ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CO}_2 = 2/1/1/2$) bei einem Betriebsdruck von 30 bar und in einem Temperaturbereich von 190 bis 260°C erzielt. Zunächst wurde die CO₂-Umsetzung im Kern des Partikels simuliert, um die entsprechenden Reaktionsbedingungen zu identifizieren, bei welchen aus experimenteller Sicht eine erhöhte Ausbeute an Methan messbar wäre. Folglich soll bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen ein Umsatz an Kohlendioxid aufgrund der erhöhten Selektivität zu Methan verglichen mit der Methanselektivität bei Verwendung eines konventionellen Synthesegases (H₂ und CO) experimentell verifiziert werden können.

In Abb. 5.52 sind die dimensionslosen Konzentrationsprofile (H₂/CO/CO₂) gegenüber dem dimensionslosen Partikelradius bei einer Reaktionstemperatur von 200°C (A) und 260°C (B) über dem dimensionslosen Partikelradius aufgetragen. Unter den betrachteten Reaktionsbedingungen findet bereits bei einer Temperatur von 200°C eine Umsetzung an Kohlendioxid im Kern des Katalysatorpartikels statt (siehe Abb. 5.52 (A)). Hier ist die Konzentration an Kohlenmonoxid aufgrund der Porendiffusionshemmung unter einen Wert von 2 mol m^{-3} gesunken. Folglich lässt die inhibierende Wirkung der adsorbierten CO-Moleküle auf die Adsorption von Kohlendioxid stark nach und CO₂ wird an den katalytisch aktiven Kobaltzentren umgesetzt (siehe Abb. 5.53 (A)). Diese Umsetzung erfolgt durch die Hydrierung mit Wasserstoff zu fast ausschließlich Methan ($S_{\text{CH}_4} = 95\%_{\text{C}}$), weshalb im Kern des Partikels eine verstärkte Abnahme der Konzentration an H₂ zu beobachten ist. Die Umsetzung von Kohlendioxid setzt bei erhöhten Temperaturen „früher“ ein, da hier ein stärkerer Konzentrationsgradient bezüglich CO vorliegt (siehe Abb. 5.52 (B) und Abb. 5.53 (B)). Als Folge der frühzeitigeren Umsetzung an Kohlendioxid reagiert simultan auch Wasserstoff zunehmend stärker ab. Dadurch verarmt die Konzentration an Wasserstoff stärker als die Konzentration an Kohlendioxid. Folglich wird hinsichtlich der Umsetzung an CO₂ Wasserstoff als limitierende Komponente angesehen, was durch den Konzentrationsverlauf von H₂ in Abb. 5.52 (B) klar ersichtlich wird.

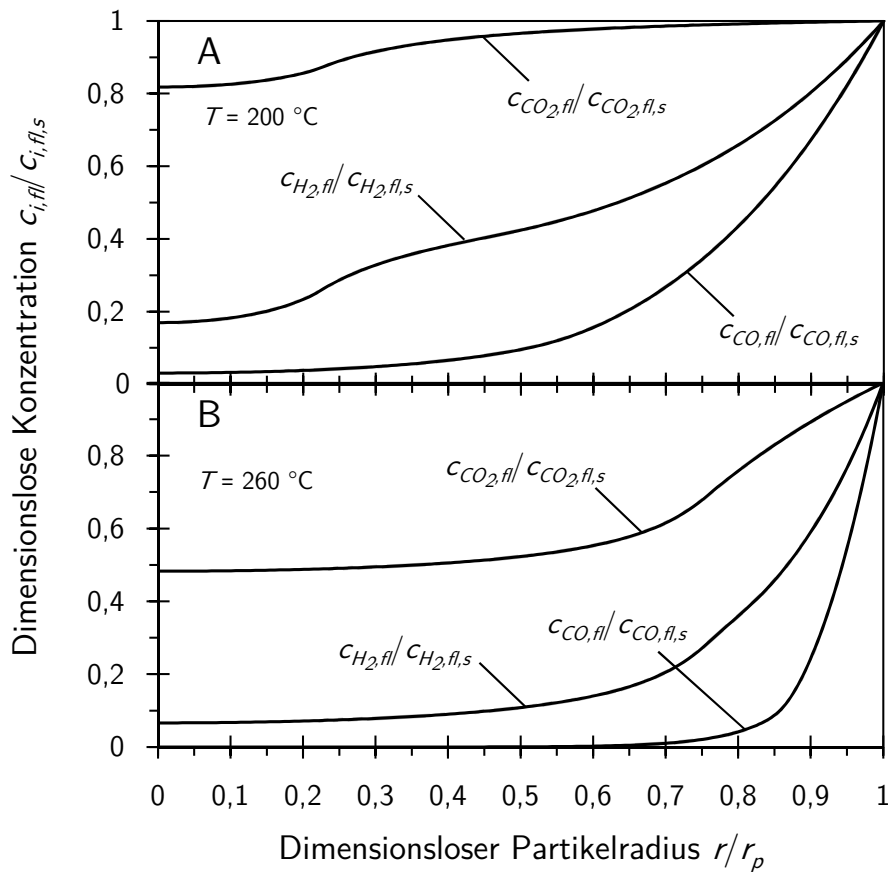


Abb. 5.52: Dimensionslose Konzentrationsprofile von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius bei 200 °C (A) und 260 °C (B) ($p_{ges} = 30\text{ bar}$, $p_{H_2} = 10\text{ bar}$, $p_{CO} = 5\text{ bar}$, $p_{CO_2} = 5\text{ bar}$, $p_{N_2} = 10\text{ bar}$, $d_p = 5\text{ mm}$, $F(200\text{ °C}) = 0,98$, $F(260\text{ °C}) = 0,4$).

Wie bereits unter Kapitel 5.2.2 gezeigt, laufen bei identischen Reaktionsbedingungen die Umsetzung an Kohlenmonoxid und die Umsetzung an Kohlendioxid beinahe gleich schnell ab. Dieses experimentelle Ergebnis wird ebenfalls durch die simulierten Reaktionsratenprofile an CO und CO_2 bestätigt. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 5.53 die dimensionslosen Reaktionsraten der Umsetzung an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden alle aufgeführten Reaktionsraten auf die Reaktionsrate der CO-Umsetzung an der äußeren Katalysatoroberfläche referenziert. Dabei sind r_{CH_4} und r_{C_2+} nur die Bildungsrate von Methan und Fischer-Tropsch-Produkten aus Kohlenmonoxid. In Abb. 5.53 ist bereits bei 200 °C (A) die Umsetzung an CO_2 durch den Anstieg der Reaktionsrate im Zentrum des Partikels zu beobachten. Ein Einfluss von Kohlendioxid auf die Reaktionsrate der CO-Umsetzung kann bei niedrigen Temperaturen ($T < 240\text{ °C}$) ausgeschlossen werden, da die Umsetzung von Kohlendioxid nur im Kern des Partikels stattfindet. Bei einer Temperatur von 260 °C und entsprechend starker Porendiffusionslimitierung setzt die Umsetzung an Kohlendioxid allerdings sehr viel „früher“ ein (ca. ab $r/r_p = 0,8$), was zu einem starken Konzentrationsgradienten von Wasserstoff führt.

Dadurch kommt es zu einer Absenkung des Maximums der Methanisierungsrate bezogen auf die Rate der Umsetzung von Kohlenmonoxid von $r_{CH_4}/r_{CO} = 0,8$ (siehe Abb. 5.44 (B)) auf $r_{CH_4}/r_{CO} = 0,6$ (siehe Abb. 5.53 (B)), was ebenfalls eine leichte Absenkung der Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid bewirkt. Des Weiteren ist der volumetrische Anteil des Reaktionsratenprofils der CO_2 -Umsetzung bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zur CO -Umsetzung noch verhältnismäßig klein. So macht z.B. der Bereich von $r/r_p = 0$ bis $r/r_p = 0,2$ nur etwa 1 % des Partikelvolumens aus. Dadurch wird klar, dass der aus Kohlendioxid gebildete Anteil an Methan bei Temperaturen $< 240^\circ C$ ebenfalls sehr gering sein muss (siehe Abb. 5.53).

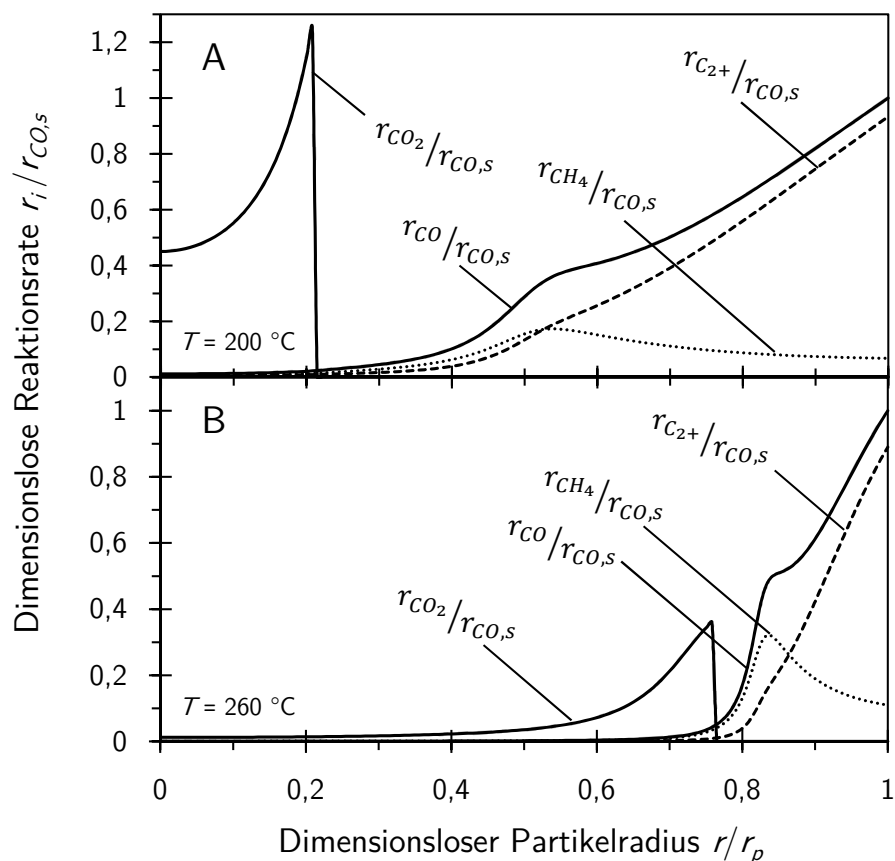


Abb. 5.53: Dimensionslose Reaktionsratenprofile der Umsetzung an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius bei $200^\circ C$ (A) und $260^\circ C$ (B) (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.52). Hinweis: r_{CH_4} und r_{C_2+} sind nur die Bildungsrate von CH_4 und Fischer-Tropsch-Produkten aus CO .

In Abb. 5.54 wird deutlich, dass das aus Kohlendioxid gebildete Methan einen nur geringfügigen Anteil hinsichtlich der gesamten Methanausbeute bezogen auf das Katalysatorvolumen darstellt. Bei einer Reaktionstemperatur von $260^\circ C$ (siehe Abb. 5.52 (B)) ist auf der externen Katalysatoroberfläche der Konzentrationsgradient bezüglich CO ($-dc_{CO}/dr$ für $r = r_p$) um den Faktor 12,5 größer als der Konzentrationsgradient bezüglich CO_2 . Demzufolge wird auch 12,5 Mal soviel Kohlenmonoxid wie Kohlendioxid umgesetzt. Bei Verwendung eines konventionellen Synthesegases (H_2 und CO) stellt sich bei $260^\circ C$ eine Methanselektivität von 32 %_C ein, wobei die Methanselektivität durch Hydrierung von Kohlendioxid in CO -freiem Synthesegas bei fast 100 %_C liegt.

Folglich wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen 4 Mal soviel Methan aus Kohlenmonoxid gebildet wie aus Kohlendioxid ($0,32 \times 12,5$) und die Methanselektivität bezogen auf den gesamten Partikel steigt von 32 %C auf 40 %C ($= (1 + 1/4) \times 0,32$), wenn sich Kohlendioxid im Synthesegas befindet. Somit ist denkbar, dass der berechnete Anstieg der Methanselektivität bei einer Maximaltemperatur von 260 °C um 8 %C nicht eindeutig messbar ist. Abb. 5.54 zeigt die experimentell bestimmten und berechneten Werte der Selektivität zu Methan für ein CO₂-freies und ein CO₂-reiches Synthesegas unter der Verwendung von aufgemahlene ($d_p < 150 \mu\text{m}$, intrinsische Reaktionsbedingungen) und technischen Katalysatorpartikeln ($d_p = 5 \text{ mm}$). Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit ist die Selektivität bezüglich Methan für ein CO₂-freies und ein CO₂-reiches Synthesegas auf den Verbrauch an Kohlenmonoxid referenziert.

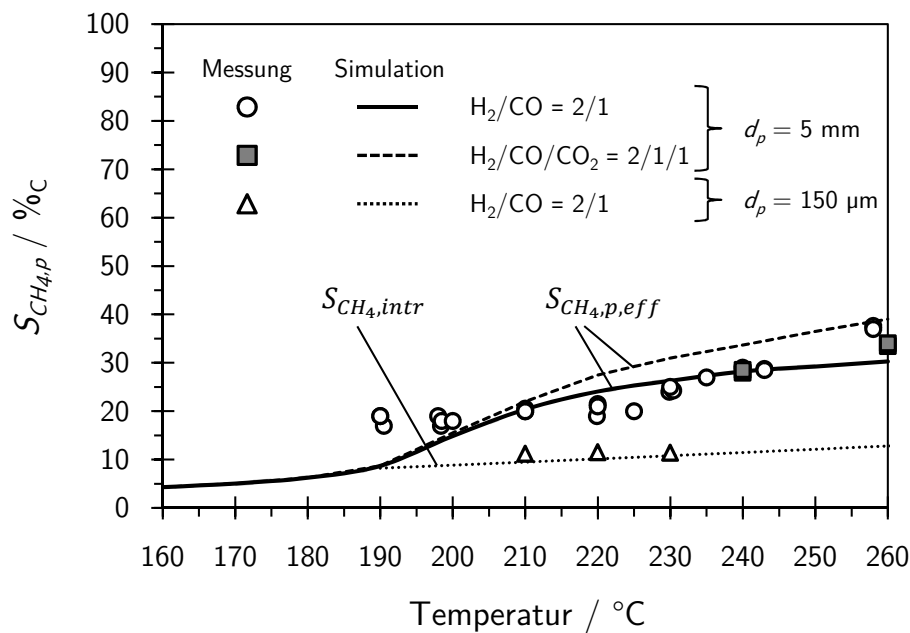


Abb. 5.54: Gemessene und berechnete Methanselektivität für ein CO₂-freies und ein CO₂-reiches Synthesegas unter Verwendung aufgemahlener Katalysatorpartikel ($d_p < 150 \mu\text{m}$, intrinsische Reaktionsbedingungen) sowie technischer Katalysatorpartikel ($d_p = 5 \text{ mm}$, porendiffusionslimitierte Bedingungen) in Abhängigkeit der Temperatur ($p_{ges} = 30 \text{ bar}$, $p_{H_2} = 10 \text{ bar}$, $p_{CO} = 5 \text{ bar}$, $p_{CO_2} = 0 \text{ bar}$ oder 5 bar , $p_{N_2} = 10 \text{ bar}$ oder 15 bar , $\tau^* = 68 - 1485 \text{ kg}_{CO} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO} = 10 \%$, $d_p = 150 \mu\text{m}$ oder 5 mm). Hinweis: Aufgrund einer besseren Vergleichbarkeit der Daten wird die Selektivität zu Methan für beide Synthesegaszusammensetzungen auf den Verbrauch an Kohlenmonoxid referenziert ($S_{CH_4,eff} = \dot{n}_{CH_4,aus} / (\dot{n}_{CO,ein} - \dot{n}_{CO,aus})$).

Im Hinblick auf die Ergebnisse unter Verwendung aufgemahlener Partikel (intrinsische Reaktionsbedingungen) besitzt die Methanselektivität eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit und besitzt zwischen 210 und 230 °C in etwa um 10 %C niedrigere Werte als unter Verwendung von technischen Partikeln (20 %C). Dieses Phänomen wird durch eine intrapartikuläre Stofftransportlimitierung hervorgerufen, die zu einem lokalen Anstieg des Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnisses im Partikel führt. Dieser Umstand erhöht die Kettenabbruchwahrscheinlichkeit und damit auch die Bildung von Methan. Mit steigender Temperatur nimmt auch die effektive Me-

thanselektivität zu, da simultan der Einfluss der Porendiffusionshemmung zunimmt. Befindet sich nun zusätzlich Kohlendioxid im Synthesegas (5 bar N_2 wurden hier durch 5 bar CO_2 ersetzt) wird basierend auf den Reaktionsratenprofilen der Simulation im Partikel ein Anstieg der effektiven Methanselektivität (gestrichelte Linie im Diagramm) bedingt durch die zusätzliche Umsetzung von CO_2 im Kern des Partikels hervorgerufen (siehe Abb. 5.53). Vergleicht man allerdings die Berechnungsergebnisse der effektiven Methanselektivität für ein CO_2 -freies und ein CO_2 -reiches Synthesegas, wird deutlich, dass die Umsetzung an CO_2 nur einen geringen Anteil an der Methanselektivität besitzt (wie bereits oben in der Beispielrechnung gezeigt). Somit erhöht sich für ein CO_2 -reiches Synthesegas die effektive Methanselektivität um 3 %_C (220 °C) bzw. 8 %_C (260 °C). Dieser geringe Anstieg der Methanselektivität erklärt auch, warum unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Umsetzung an Kohlendioxid nicht messbar war.

Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einfluss der Porendiffusion in der Realität geringer sein dürfte als es das mathematische Modell vorhersagt. Da im Experiment sowie in der Simulation akademische Reaktionsbedingungen eingestellt wurden ($d_p = 5$ mm), um einen möglichen Effekt der CO_2 -Umsetzung zu detektieren, die jedoch fernab industrieller Bedingungen anzusehen sind ($d_p = 1 - 3$ mm), kann Kohlendioxid hinsichtlich der kobaltkatalysierten Tieftemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese als Inertgas betrachtet werden.

Um diesen Sachverhalt zu prüfen, wird im Folgenden der Partikeldurchmesser als auch das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid für ein CO_2 -reiches Synthesegas ($p_{CO_2} = 5$ bar) unter Tieftemperatursynthesebedingungen (200 - 240 °C) variiert.

5.4.3.2 Variation des Partikeldurchmessers und der Synthesegaszusammensetzung

In Abb. 5.55 ist der Einfluss des Partikeldurchmessers auf die Erhöhung der effektiven Methanselektivität, basierend auf der Umsetzung an Kohlendioxid im Partikelzentrum, dargestellt. Hinsichtlich der gegebenen Tieftemperatursynthesebedingungen (200 - 240 °C, $F(200\text{ °C}) = 0,98$, $F(240\text{ °C}) = 0,75$) ist zu sehen, dass für technische Partikeldurchmesser ($d_p = 1 - 3$ mm) und ein Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis von 2 die Umsetzung an Kohlendioxid kaum eine Rolle spielt. So wird von der Simulation für einen maximalen Partikeldurchmesser von 3 mm ein Anstieg der Methanselektivität von nur 1 bis 2 %_C im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 240 °C berechnet.

Des Weiteren soll in Abb. 5.56 gezeigt werden, ab welchem Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Synthesegas bei einer Temperatur von 240 °C die Umsetzung an Kohlendioxid einen maßgeblichen Einfluss auf die Methanselektivität hätte. Aufgrund einer besseren Vergleichbarkeit wird auch hier die gebildete Menge an Methan auf die Umsetzung an Kohlenmonoxid referenziert. Aufgrund dieser Definition können bei sehr kleinen CO-Eingangskonzentrationen hinsichtlich der Methanselektivität aus Kohlendioxid Werte > 100 %_C erreicht werden. Erst ab einem Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Verhältnis von 4 (20 %_C) wird von der Simulation eine merkliche Erhöhung der Methanselektivität durch die Umsetzung von CO_2 im Zentrum des Katalysatorpartikels berechnet. Allerdings konnte auch hier durch die experimentelle Nachbildung der gegebenen Reaktionsbedingungen keine Erhöhung der Methanselektivität festgestellt werden.

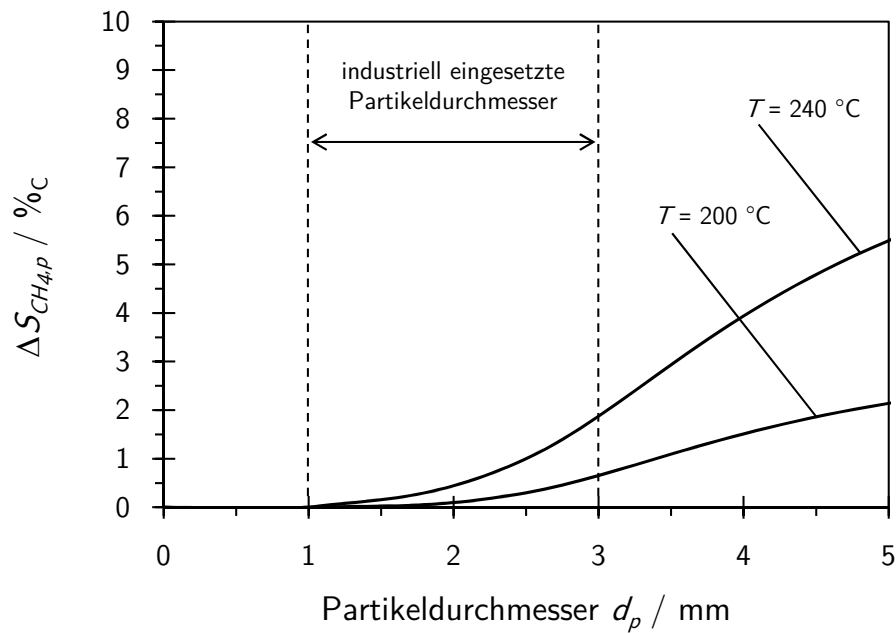


Abb. 5.55: Erhöhung der Methanselektivität $\Delta S_{CH_4,p}$ aufgrund der Umsetzung von Kohlendioxid in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.52).

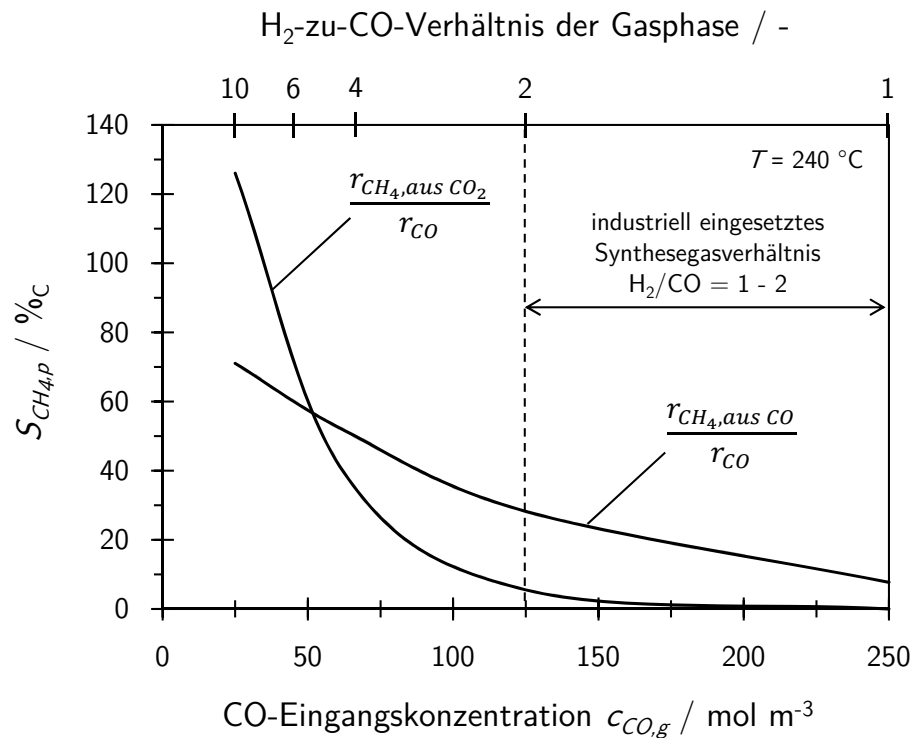


Abb. 5.56: Mittlere Methanselektivität $S_{CH_4,p}$ errechnet aus der individuellen Betrachtung der Bildung von Methan aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid bei $240\text{ }^{\circ}C$ (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.52).

Folglich ist zu vermuten, dass in der Realität der Einfluss der Porendiffusion noch sehr viel geringer ist. Um experimentell einen Nachweis bezüglich der Umsetzung an Kohlendioxid zu liefern, wären daher noch extremere Reaktionsbedingungen zu wählen (H_2/CO -Verhältnis > 6), die fernab einer industriellen Anwendung sind. Somit zeigen die Ergebnisse aus Abb. 5.55 und Abb. 5.56, dass bezüglich industrieller Synthesebedingungen ($d_p = 1 - 3 \text{ mm}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1 - 2$, $T = 200 - 240^\circ\text{C}$) Kohlendioxid als inert betrachtet werden kann.

6 Zusammenfassung

Hintergrund

Die notwendige Verringerung der Konzentration an Kohlendioxid in unserer Atmosphäre kann durch den vermehrten Einsatz erneuerbarer Energien und durch CO₂-Sequestrierung erfolgen. Ein weiterer vielversprechender Weg, dieses klimapolitische Ziel zu erreichen, besteht in der stofflichen Nutzung von Kohlendioxid als Rohstoff für Kraftstoffe und organische Chemikalien; dabei besitzt die Konvertierung von anthropogen erzeugtem CO₂ zu synthetischen Kraftstoffen wie Benzin, Diesel oder Kerosin das wohl größte Potential große Mengen dieses Gases chemisch zu binden und gleichzeitig zu nutzen. Die Umwandlung des Kohlendioxids lässt sich in einem mehrstufigen Prozess durchführen. Zunächst muss Synthesegas (CO und H₂) als Basisrohstoff für die synthetischen Kraftstoffe bereitgestellt werden; die H₂-Gewinnung erfolgt durch eine elektrolytische Spaltung von Wasser mit regenerativ erzeugtem Strom; anschließend wird der so gewonnene Wasserstoff zusammen mit Kohlendioxid, das beispielsweise vorher aus Rauchgasen abgetrennt wurde, in einer RWGS-Anlage bei hohen Temperaturen in CO-reiches Synthesegas konvertiert; da die Betriebsbedingungen technischen Beschränkungen unterliegen und somit der Umsatz thermodynamisch limitiert ist, enthält das resultierende Synthesegas erhebliche Mengen an CO₂; im abschließenden Prozessschritt, der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS), wird das CO₂-haltige Synthesegas zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Die heterogen-katalysierte FTS wird in einem Festbettreaktor mit Kobaltkatalysatoren durchgeführt. Um den Druckverlust möglichst gering zu halten, müssen (technische) Katalysatorpartikel im Millimetermaßstab verwendet werden; diese Partikel führen allerdings unweigerlich zu einer Limitierung der chemischen Reaktion durch Porendiffusion; die Diffusion der Reaktanden in dem mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Partikel hat nicht nur einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Umsetzung, sondern verändert auch das Produktspektrum. Daher liegt ein besonderes Augenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung des Zusammenspiels von chemischer Reaktion und Porendiffusion.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Erforschung wie sich CO₂ als Synthesegasbestandteil in der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese verhält; dies geschieht vor dem Hintergrund, dass durch den stark hemmenden Einfluss der Porendiffusion die FTS-limitierende Komponente CO bereits in einer äußeren „Schale“ des Katalysatorpartikels vollständig verbraucht wird; dies führt zu einer CO-freien Region im „Kern“ des Partikels, und Kohlendioxid, das ansonsten von Kohlenmonoxid an der Adsorption gehindert wird, kann jetzt in dieser Kernregion adsorbieren und sich mit Wasserstoff umsetzen. Somit werden im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchungen und Ergebnisse vorgestellt, unter welchen Reaktionsbedingungen CO₂ umgesetzt wird und inwiefern sich diese Umsetzung auf die Reaktionskinetik und die Produktselektivität auswirkt.

Umfang der Untersuchungen und experimentelle Methoden

Zu Beginn der Arbeit wurden reaktionskinetische Untersuchungen zum Einfluss von Kohlendioxid als Synthesegasbestandteil auf die kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese durchgeführt.

Das eigentliche Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, mit Hilfe dieser Ergebnisse ein Einzelpartikelmodell zu entwickeln, das unter Betrachtung lokal veränderlicher Konzentrations-, Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile im Partikel das Zusammenspiel aus chemischer Reaktion und Porendiffusion exakt beschreibt. Das hieraus resultierende mathematische Modell sollte in der Lage sein, die durch die Variation der Prozessparameter (Synthesegaskonzentration, Temperatur und Partikelgröße) hervorgerufenen Auswirkungen auf die Reaktionskinetik und das Produktspektrum vorherzusagen.

Aufgrund der sehr langsamen Fischer-Tropsch-Reaktion wurden alle Versuche zur Untersuchung der Reaktionskinetik in zwei kontinuierlich betriebenen, isothermen Festbettreaktoren durchgeführt; der selbst-hergestellte Kobaltkatalysator ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) wurde mit Quarzsand verdünnt; die Schüttungshöhe betrug im Mittel 30 cm; die Abtrennung der flüssigen und festen Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Kondensation; die im Gasstrom enthaltenen Anteile an Synthesegas (H_2 , CO , CO_2) und Methan wurden mit einem online-Gasanalysator quantitativ detektiert; für die quantitative Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C_1 - C_6) wurde ein online-Gaschromatograph verwendet; die quantitative Analyse der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe (Wachse) erfolgte separat ebenfalls gaschromatographisch.

Sowohl am aufgemahlenen ($d_p < 150 \mu\text{m}$) als auch am technischen ($d_p = 5 \text{ mm}$) Katalysatorkorn wurde eine umfangreiche Parameterstudie durchgeführt. Folgende Parameter wurden bei einem Gesamtdruck zwischen 25 und 30 bar variiert: Synthesegaszusammensetzung (H_2/CO , H_2/CO_2 , $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$), Partialdrücke der Edukte im Einsatzgas, Temperatur. Aus den Ergebnissen der Parameterstudie unter intrinsischen Reaktionsbedingungen wurden für die jeweilige Umsetzung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie für die Bildung der Fischer-Tropsch-Produkte und Methan verschiedene kinetische Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood-Typ entwickelt; die entsprechenden reaktionskinetischen Parameter (Aktivierungsenergie, Adsorptionseenthalpie, Reaktions- und Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten) wurden dabei über lineare Regression ermittelt. Um die effektive Reaktionskinetik der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese zu beschreiben, wurde auf Basis der intrinsischen Kinetik ein mathematisches Modell eines kugelförmigen Katalysatorpartikels entwickelt, das die Diffusion der Reaktanden in dem mit Flüssigkeit gefüllten Porensystem des Partikels sowie das vorliegende Gas-Flüssig-Gleichgewicht berücksichtigt; dabei handelt es sich um ein zweidimensionales Einzelpartikelmodell mit einer bimodalen Gewichtung unterschiedlicher Diffusionsregime; Wärmetransportlimitierungen und der Einfluss des externen Stofftransports konnten ausgeschlossen werden. Mit diesem Modell lassen sich durch eine volumengewichtete Integration effektive Reaktionsraten und Selektivitäten mit der Simulationssoftware *Presto Kinetics* berechnen; des Weiteren ist es durch eine Variation der Prozessparameter möglich, die Auswirkungen auf das Produktspektrum sowie auf die Katalysatoreffektivität zu simulieren und eine realistische Prognose abzugeben.

Ergebnisse der Untersuchung der intrinsischen Reaktionskinetik des Kobaltkatalysators

Die intrinsischen Untersuchungen erfolgten bei einem konstanten Umsatz von etwa 10 %, um einen Einfluss auf die Produktselektivität und die Reaktionsrate zu vermeiden. Zudem wurde der Katalysator aufgemahlen ($d_p < 150 \mu\text{m}$) und verdünnt mit Quarzsand eingesetzt, um Einflüsse von Stoff- und Wärmetransportlimitierungen auszuschließen; die Untersuchungen wurden bei einem konstanten Gesamtdruck von 30 bar und Temperaturen zwischen 210 und 230 °C durchgeführt. Eine umfangreiche Partialdruckvariation erlaubte die Bestimmung der kinetischen Parameter, die zur Beschreibung der Reaktionsraten und Produktselektivitäten benötigt wurden; der sukzessive Austausch von Kohlenmonoxid durch Stickstoff im Synthesegas ermöglichte es, die Verarmung an der limitierenden Komponente CO im Partikel zu „simulieren“, um so einen Rückgang der Reaktionsrate der CO-Umsetzung zu beobachten und somit den Beweis für den hier unterstellten Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus in einem weiten Bereich der CO-Konzentration zu erhalten. Schließlich wurde mit CO₂-haltigem Synthesegas die Reaktionskinetik der CO₂-Umsetzung untersucht.

- Einsatz von konventionellem Synthesegas (H₂ und CO).

Der CO-Partialdruck (p_{CO} : 0,25 - 20 bar) wurde durch die Substitution von Kohlenmonoxid durch Stickstoff variiert, wobei der H₂-Partialdruck (p_{H_2} : 10 bar) und Gesamtdruck (p_{ges} : 30 bar) konstant gehalten wurden; dadurch konnte das H₂-zu-CO-Verhältnis im Synthesegas zwischen 0,5 und 40 eingestellt werden. Selbst bei sehr kleinen CO-Eingangskonzentrationen im Synthesegas ($c_{\text{CO},g} < 10 \text{ mol m}^{-3}$) konnte kein Rückgang der Reaktionsrate der CO-Umsetzung sowie der Methanisierungsrate (CH₄-Bildung, H₂-Ordnung: 1,75, CO-Ordnung: 1) nachgewiesen werden; allerdings ging die Reaktionsrate für die Fischer-Tropsch-Produkte (C₂₊-Bildung, H₂-Ordnung: 1, CO-Ordnung: 1) zurück; ein mechanistischer Beweis für die Gültigkeit des LH-Ansatzes konnte somit nur für die C₂₊-Bildungsrate erbracht werden. Die Erhöhung des H₂-zu-CO-Verhältnisses im Einsatzgas führte zu einer starken Zunahme an Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, also einer Verringerung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Für das Paraffin-zu-Olefin-Verhältnis konnte ein Anstieg beobachtet werden. Aus den experimentellen Ergebnissen konnte keine Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten abgeleitet werden.

Der H₂-Partialdruck (p_{H_2} : 6 - 15 bar) wurde wiederum durch den Austausch mit Stickstoff variiert; hier wurden der CO-Partialdruck (p_{CO} : 3 bar) und der Gesamtdruck (p_{ges} : 30 bar) konstant gehalten; dabei wurde das H₂-zu-CO-Verhältnis im Synthesegas von 2 auf 5 erhöht. Mit steigendem H₂-zu-CO-Verhältnis nahmen die einzelnen Reaktionsraten zu; die Methanselektivität erhöhte sich ebenfalls.

- Einsatz von CO-freiem Synthesegas (H₂ und CO₂).

Die H₂-Partialdruckvariation ergab bei einem Gesamtdruck von 25 bar eine Reaktionsordnung für Wasserstoff von 0,2; für Kohlendioxid wurde bei der entsprechenden Variation des CO₂-Partialdrucks eine Reaktionsordnung von 0,25 gefunden. Unabhängig von der Wahl der jeweiligen Prozessparameter (Temperatur, H₂/CO₂-Verhältnis) blieb die Methanselektivität konstant bei 95 %_C; Methan entsteht direkt aus der Hydrierung von Kohlendioxid.

- Einsatz von CO₂-haltigem Synthesegas (H₂, CO und CO₂).

Die Untersuchungen sollten zeigen, wie sich der CO-Anteil auf die Hydrierung von Kohlendioxid auswirkt; bei konstanten H₂- (p_{H_2} : 10 bar) und CO₂-Partialdrücken (p_{CO_2} : 5 bar) wurde der CO-Anteil schrittweise durch Stickstoff ersetzt (p_{CO} : 1 - 10 bar). Bei einem Gesamtdruck von 25 bar konnte für sehr kleine CO-Partialdrücke (1 bar) ein CO₂-Umsatz nachgewiesen werden; eine Steigerung des CO₂-Anteils an der Kohlenstoffquelle (CO₂/(CO₂ + CO)) führte zu einer Erhöhung der CH₄-Selektivität. Die CO-Partialdruckvariation im CO₂-haltigen Synthesegas erlaubte die Bestimmung der intrinsischen Parameter des Adsorptionsterms (Häufigkeitsfaktor der Adsorption K_{0,CO_2} , Adsorptionsenthalpie Q_{0,CO_2}) der CO₂-Umsetzung.

- Reaktionskinetische Modellierung.

Für die Modellierung der CO-Umsetzung wurden kinetische Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood-Typ gewählt; dabei wurden die Fischer-Tropsch-Reaktion und die Methanisierung getrennt betrachtet. Die kinetischen Parameter wurden mittels linearer Regression bestimmt; die Ansätze enthalten neben einem kinetischen Term (im Zähler) auch einen Adsorptionsterm (im Nenner), der die Komponente Kohlenmonoxid enthält; die (starke) Adsorption von CO auf der Katalysatoroberfläche inhibiert demnach die Reaktion. Neben der Abhängigkeit der Reaktionsrate von den jeweiligen Synthesegaskomponenten berücksichtigen die Ansätze auch die Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Reaktionsrate der CO₂-Umsetzung wurde ebenfalls durch einen kinetischen Ansatz vom Langmuir-Hinshelwood-Typ beschrieben, der die Einflüsse der einzelnen Synthesegasspezies (H₂, CO, CO₂) sowie der Temperatur berücksichtigt; der kinetische Term enthält dabei die Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlendioxid, der Adsorptionsterm beinhaltet nur die Komponente CO, da bereits geringe Anteile von CO im Synthesegas zu einer starken Hemmung der CO₂-Umsetzung führen bzw. diese vollständig verhindern.

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α wurde mit einem literaturbekannten Modell von Vervloet *et. al* beschrieben; das Modell stellt α als Funktion des H₂/CO-Verhältnisses und der Temperatur dar.

Ergebnisse der Untersuchung der effektiven Reaktionskinetik des Kobaltkatalysators

Für die Untersuchung der stofftransportlimitierten Kinetik der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese wurden technische Partikel ($d_p = 5$ mm) verwendet; der Katalysator wurde auch hier mit Quarzsand verdünnt, und es wurde bei einem Umsatz von ca. 10 % gearbeitet, um einen Einfluss sowohl auf die Reaktionsrate als auch die Zusammensetzung der Flüssigphase im Partikel auszuschließen; die Temperatur wurde dabei zwischen 190 und 260 °C variiert. Die Verwendung von CO₂-haltigem Synthesegas sollte die Frage beantworten, ob unter dem Einfluss einer starken Hemmung der Porendiffusion ($T = 260$ °C) CO₂ umgesetzt wird.

- Einsatz von konventionellem Synthesegas (H₂ und CO).

Mit einem stöchiometrischen Synthesegasverhältnis von 2 lässt sich bei einer Temperaturerhöhung von 190 auf 260 °C ein Einfluss der Porendiffusion auf die Reaktionsrate sowie

auf die Selektivität der Synthese feststellen; die Verwendung von technischen Partikeln führt zu einem deutlich geringeren Katalysatornutzungsgrad (Porendiffusion: $\eta < 1$); die Methanselektivität steigt mit der Temperatur stark, was auf die diffusionsbedingte Veränderung des H₂-zu-CO-Verhältnisses im Inneren des Partikels zurückzuführen ist; der im Partikel lokal erhöhte Wasserstoffanteil bewirkt ebenfalls eine Erhöhung des Paraffin-zu-Olefin-Verhältnisses.

- Einsatz von CO₂-haltigem Synthesegas (H₂, CO und CO₂).

Eine Umsetzung an CO₂ unter Verwendung technischer Katalysatorpartikel bei stark diffusionslimitierten Bedingungen ($T = 260^\circ\text{C}$) konnte weder bei einer Synthesegaszusammensetzung von H₂/CO/CO₂ = 2/1/1 noch bei einer Zusammensetzung von 4/1/2 beobachtet werden. Es wurde daher angenommen, dass eine Umsetzung an Kohlendioxid nicht beziehungsweise in nur sehr geringem Maße im Partikelzentrum stattfindet. Die Umsetzung an Kohlendioxid zeigte dabei keinen Einfluss auf die Kinetik der CO-Umsetzung sowie auf die Methanselektivität.

Modellierung eines einzelnen Katalysatorpartikels

Die Modellierung eines einzelnen Katalysatorpartikels erfolgte anhand einer Massenbilanz in einem kugelförmigen Katalysatorpartikel. Durch die Vermessung (N₂-Physisorption, Thermogravimetrie) von Katalysatorpartikeln aus dem Synthesebetrieb konnte ein von der Reaktionstemperatur abhängiger Porenfüllgrad für flüssige Kohlenwasserstoffe (Wachse) bestimmt werden. Eine Analyse der Flüssigphase, die sich im Katalysatorpartikel befindet, mittels Soxhlet-Extraktion und anschließender gaschromatographischer Bestimmung der Wachse zeigte keine temperaturabhängige Veränderung der mittleren C-Zahl. Diese Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung einer bimodalen Gewichtung unterschiedlicher Diffusionsregime im Partikel in das mathematische Modell integriert. Mit Hilfe von im Inneren des Partikels lokal veränderlicher Profile der Konzentrationen, der Reaktionsraten und der Selektivitäten konnte die effektive Kinetik der kobaltkatalysierten FTS für ein konventionelles (CO₂-frei) und ein CO₂-haltiges Synthesegas genau beschrieben werden. Die Simulationsergebnisse erlaubten es, den Einfluss der Prozessparameter (Eingangskonzentrationen, Temperatur und Partikelgröße) bei einem Gesamtdruck von 30 bar abzuleiten. Die wesentlichen Ergebnisse der Simulation sind:

- Die Porendiffusion führt bereits bei niedrigen Temperaturen ($T = 200^\circ\text{C}$) zu Konzentrationsgradienten im Partikel; mit zunehmender Temperatur nimmt die Verarmung der Synthesegasbestandteile aber deutlich zu.
- Aufgrund der starken Verarmung an der FTS-limitierenden Komponente CO kommt es zu einer Abnahme der Reaktionsrate für Kohlenmonoxid im Inneren des Partikels; der Katalysator wird demnach nicht mehr vollständig genutzt; die effektive Reaktionsrate sinkt.
- Das Auftreten von Konzentrationsgradienten führt simultan zu einem Anstieg des lokalen H₂-zu-CO-Verhältnisses im Partikel; daher erhöht sich im Kern die Kettenabbruchwahrscheinlichkeit, was folglich zu einer erhöhten Methanselektivität S_{CH_4} und zu einer abnehmenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α führt.

- Durch eine volumengewichtete Integration der lokalen Reaktionsraten- und Selektivitätsprofile werden die experimentellen reaktionskinetischen Daten exakt beschrieben.
- Die Simulation prognostiziert die CO₂-Umsetzung im Kern des Partikels, was zu einer maximalen Erhöhung der Methanselektivität von 32 auf 40 % führt ($T = 260^\circ\text{C}$); die Reaktionsrate der CO-Umsetzung wird davon nicht beeinflusst; unter industriellen Reaktionsbedingungen ($T = 200 - 240^\circ\text{C}$, $d_p = 1 - 3\text{ mm}$) wird bei einem Gesamtdruck von 30 bar und einer Synthesegaszusammensetzung von $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 2/1/1$ aufgrund der CO₂-Umsetzung ein Anstieg der Methanselektivität von 2 % ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 2/1/1$, $T = 240^\circ\text{C}$, $d_p = 3\text{ mm}$) errechnet; Kohlendioxid ist daher unter industriellen Tieftemperatursynthesebedingungen als inert zu betrachten.

Fazit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Betrachtung des Zusammenspiels zwischen chemischer Reaktion und Porendiffusion bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese unter Verwendung eines CO₂-haltigen Synthesegases. Die Variation der Synthesegaszusammensetzung, der Partialdrücke der Eduktgase sowie der Temperatur lieferte verschiedene reaktionskinetische Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsraten und Produktselektivitäten, wobei der Katalysator sowohl in aufgemahlener Form ($d_p < 150\text{ }\mu\text{m}$: kein Einfluss der Porendiffusion) als auch in Form technischer Partikel ($d_p < 5\text{ mm}$) eingesetzt wurde. Reaktionskinetische Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood-Typ wurden genutzt, um die intrinsische Kinetik der Methanisierung und der Fischer-Tropsch-Synthese sowie der CO- und der CO₂-Umsetzung zu beschreiben. Zur Beschreibung der Produktselektivität wurden sowohl das Verhältnis der jeweiligen Bildungsrate eines Produktes i zur Umsetzung der reaktionslimitierenden Komponente (CO) als auch literaturbekannte Modelle herangezogen. Die durch Porendiffusion limitierte effektive Kinetik wurde mit einem komplexen Einzelpartikelmodell berechnet. Da bei der effektiven Kinetik die Diffusion der Reaktanden im Porensystem des Partikels und das Gleichgewicht zwischen gasförmigen Reaktanden und flüssigen Produkten eine entscheidende Rolle spielt, wurde der Porenfüllgrad sowie die Flüssigphasenzusammensetzung im Inneren des Partikels analysiert und die gewonnenen Erkenntnisse in das mathematische Modell implementiert; das Modell ermöglicht eine exakte Beschreibung der effektiven Kinetik der Reaktion unter Berücksichtigung lokal veränderlicher Profile für die Reaktionsraten und die Selektivitäten im Partikel. Somit kann der Einfluss von modifizierten Prozessparametern durch das Modell vorherbestimmt werden. Eine Reaktion von Kohlendioxid ist im CO-freien Kern unter stark diffusionslimitierten Bedingungen möglich; die CO₂-Umsetzung beeinflusst jedoch nicht die Hydrierung von Kohlenmonoxid und führt unter industriellen Tieftemperatursynthesebedingungen nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Methanselektivität um 1 - 2 %; Kohlendioxid kann im Synthesegas (CO₂-Anteil $< 17\%$) daher als inert betrachtet werden.

Die reaktionskinetische Beschreibung der Reaktionsraten nach Langmuir-Hinshelwood führte im Bereich sehr kleiner CO-Eingangskonzentrationen ($c_{\text{CO},g} < 25\text{ mol m}^{-3}$) vereinzelt zu großen Abweichungen zwischen Modell und Messung. Um auch hier die Übereinstimmung maßgeblich zu verbessern, ist es ratsam, eine alternative Methode zur Bestimmung der kinetischen Parameter (lineare Regression, Arrhenius-Auftragung) heranzuziehen. Dies könnte sich mit Hilfe einer

nicht-linearen Regression erreichen lassen, d.h. einer numerischen Optimierung der kinetischen Parameter, um die Abweichung zwischen den experimentell bestimmten Reaktionsraten und dem Modell zu minimieren. Des Weiteren wurde bei der Analyse von Katalysatorpartikeln, die nach dem Synthesebetrieb aus dem Reaktor entnommen wurden, beobachtet, dass der Porenfüllgrad der Partikel mit steigender Reaktionstemperatur abnimmt und nur noch ein teilgefülltes Porensystem vorliegt; obwohl bis heute davon ausgegangen wird, dass der Katalysator im stationären Betriebszustand vollständig mit flüssigen Kohlenwasserstoffen (Wachsen) geflutet ist. In-situ-Messungen mit einer Magnetschwebewaage am *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth* bestätigen die Beobachtung eines nur partiell gefüllten Katalysatorpartikels. Die Massenänderung (Zunahme und Abnahme) aufgrund der Füllung und Entleerung der Poren gestattet es hier, den Porenfüllgrad bei der jeweiligen Temperatur während der Reaktion zu ermitteln. Das Zusammenspiel aus chemischer Reaktion, diffusivem Transport der Reaktanden und Produkte im Porensystem sowie der Verdampfung flüssiger Reaktionsprodukte auf der externen Oberfläche des Katalysators (Abtransport der Produkte) ist dabei hoch komplex und sollte zukünftig systematisch untersucht werden; dadurch sollte es möglich sein, ein verbessertes kinetisches Verständnis hinsichtlich der dreiphasigen Fischer-Tropsch-Synthese zu erhalten und mithin ein genaueres und realistischeres Modell zu entwickeln.

7 Summary and outlook

Background

The continuous effort of the nations both the developed as well as the developing countries to preserve or to establish the prosperity for their population results in an increasing global need for primary energy; however, this energy request is in particular responsible for the increasing concentration of carbon dioxide in our atmosphere. As a result, we have to face the problem of climate change and the associated change of the environment in the near future. Hence, leading scientists call for a rigorous reduction of anthropogenic CO₂ emission to avoid most of the negative consequences for life on earth.

To achieve this target, the shift from fossil fuels to renewables or, alternatively, sequestration of carbon dioxide (carbon capture and storage, CCS) seems to be the obvious solution; that is the injection of CO₂ into geological formations. However, renewable power generation is prone to strong fluctuations and incapable to provide the base load. In addition, a possible CO₂-leakage and its unknown environmental consequences are the big issue accompanied with CCS. Therefore, the utilization of CO₂ (e.g. captured from flue gas of gas- or coal-fired power plants) and renewable H₂ in the power to liquid process (PTL) are a promising way to get elegantly rid of the large amounts of otherwise emitted carbon dioxide. This three-step process consists of (i) water electrolysis, (ii) reverse water-gas shift (RWGS), and (iii) Fischer-Tropsch synthesis (FTS). Here, the syngas entering the FTS unit always contains carbon dioxide because the CO₂-conversion in the RWGS reactor is incomplete due to thermodynamic constraints. Thus, it is of interest if carbon dioxide influences the kinetics of the cobalt catalyzed FTS. Moreover, under effective reaction conditions (i.e. millimeter sized catalyst particles for industrial application), internal mass transport limitations affect the FT reaction; this leads to a rising H₂-to-CO ratio inside the particle which is reflected in the local reaction rate and selectivity. Hence, the interplay between the reaction and the pore diffusion during the heterogeneously catalyzed Fischer-Tropsch synthesis has to be investigated to optimize the PTL process and minimize the CO₂ emission.

Scope and outline

Because of the facts presented above, this work deals with the consequences on the kinetics of the cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis when CO₂ is part of the syngas. The kinetic results were used to develop a numerical model describing the reaction-diffusion performance of the FTS in a single cobalt particle. The mathematical model is supposed to forecast the effect of parameter variation (syngas composition and concentration, temperature and particle size) on the reaction rates and product selectivities.

Due to the slow Fischer-Tropsch reaction all experiments were carried out in two continuous flow laboratory units with isothermal fixed bed reactors; the homemade cobalt catalyst ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) was always diluted with quartz sand; the bed length was 30 cm on average. The products were separated by cooling traps in a solid, liquid and gaseous fraction. To detect CO , CO_2 , CH_4 and H_2 in the remaining product stream online gas analysis was used. The gaseous hydrocarbons (C_2 - C_6) were analyzed online by gas chromatography (GC). Solid and liquid hydrocarbons were analyzed by offline gas chromatography.

For the investigation, cylindrically shaped pellets ($5 \times 5 \text{ mm}$) and crushed particles ($d_p < 150 \mu\text{m}$) of the cobalt catalyst were applied in the experiments. In the experimental series, syngas composition (H_2/CO , H_2/CO_2 , $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$), syngas concentrations, and temperature were varied at constant pressure in the range 25 to 30 bars. With the data gained, the intrinsic kinetics of the consumption of CO and CO_2 were modeled by Langmuir-Hinshelwood type rate equations. Thereby, the overall reaction rate of the carbon monoxide consumption was defined as the sum of the individual rates of formation of FT products (C_{2+}) and methane (CH_4). Linear regression was applied determining kinetic parameters such as activation energy, adsorption enthalpy, rate constant, and adsorption constant. The selectivity to long-chained hydrocarbons (waxes) in terms of the chain growth probability α was described by a model derived by Vervloet *et al.*, which satisfies the general trends for α found in literature. Using the experimental results, a mathematical model for spherical single catalyst particles with mesoporous structure was developed. For low-temperature operating conditions, external transport effects can be neglected, and internal temperature gradients do not occur. However, this model considers different diffusion regimes, but it does not claim that liquid hydrocarbons fill up the particles completely. It is assumed that the liquid phase, in which all reactants and hydrocarbon products are dissolved, covers the whole pore surface. The simulation of the locally changing profiles of concentration, reaction rate, and selectivity in a single catalyst particle was derived using *Presto Kinetics* software. For evaluation, the effective kinetics obtained from the simulated profiles after integration were compared with the experimental data; furthermore, via parametric variation, the model predicts the effects on the catalyst's effectiveness and product selectivity realistically.

Crushed cobalt particles ($d_p < 150 \mu\text{m}$) – results

For measuring the intrinsic kinetics, crushed pellets ($d_p < 150 \mu\text{m}$) diluted in quartz sand were used; the experiments were conducted at low CO -conversion ($\chi_{\text{CO}} < 10\%$) and temperatures in the range 210 - 230 °C and a total pressure of 30 bars. This procedure prevents limitations caused by mass and heat transport. To examine the intrinsic parameters, a comprehensive partial pressure variation was conducted. In a series of experiments, the concentration of carbon monoxide was gradually reduced by an exchange with nitrogen; thereby, strong intraparticle transport limitations in terms of an increasing H_2/CO -ratio were simulated as well as the Langmuir-Hinshelwood mechanism was validated. Moreover, the CO_2 -conversion inside the CO -free core region of a catalyst particle was studied by intrinsic measurements.

- Conventional synthesis gas (H_2 and CO).

At constant H_2 partial pressure (p_{H_2} : 10 bars), the gradual reduction of the partial pressure of CO (p_{CO} : 0.25 - 20 bars), which corresponds to H_2 -to-CO ratios between 0.5 and 40, leads at first to an increasing C_{2+} -reaction rate and decreases at very low CO syngas concentrations ($c_{CO,g} < 25 \text{ mol m}^{-3}$), respectively; this proves the general validity of the Langmuir-Hinshelwood mechanism in this reaction. In contrast, with increasing H_2 /CO-ratios, the selectivity of methane and other short-chained hydrocarbons increases, and consequently the chain growth probability decreases. Additionally, the paraffin-to-olefin ratio increases with higher H_2 /CO-ratios. The experimentally observed selectivities show no clear trend with regard to temperature.

At constant CO partial pressure, replacing nitrogen by hydrogen leads to H_2 -to-CO ratios in the range of 2 to 5. As a result, the reaction rate of carbon monoxide conversion and the selectivity to methane increase.

- CO-free synthesis gas (H_2 and CO_2).

For CO-free syngas, the reaction order of the constituents found experimentally is 0.2 for H_2 and 0.25 for CO_2 , respectively. Irrespective of the reaction conditions, the methane selectivity sticks to 95 %_C; hence, methane forms directly from the hydrogenation of CO_2 .

- CO_2 -rich synthesis gas (H_2 , CO and CO_2).

According to literature, carbon dioxide acts rather like an inert gas as long as sufficient CO is present in the syngas to prevent CO_2 adsorption on the catalytically active sites due to its high adsorption enthalpy [23, 128, 136]. Therefore, the influence of carbon dioxide on the reaction kinetics was examined at very low CO concentrations, i.e. at conditions that may occur under strong pore diffusion limitations in the core region of technical particles. In this series of experiments, concentrations of CO_2 (p_{CO_2} : 5 bars) and H_2 (p_{H_2} : 10 bars) were kept constant, whereas the CO concentration was gradually reduced by substitution with N_2 (p_{CO} : 1 - 10 bars). At a constant total pressure of 25 bars, conversion of CO_2 was verified at very low CO partial pressures (1 bars). Rising the amount of carbon dioxide (based on carbon: $CO_2/(CO_2 + CO)$) increases the methane selectivity. However, the CO_2 -conversion leaves the kinetics of CO unaffected.

- Kinetic modeling.

The kinetic modeling of the H_2 /CO-system was performed with regard to the formation of Fischer-Tropsch products, methanation, and consumption of carbon monoxide. The experimental data were described by simplified Langmuir-Hinshelwood type rate expressions considering only the adsorption of CO in the denominator; hence, the strong adsorption of carbon monoxide on the catalytically active centers explains this inhibition term in the reaction rate. The intrinsic parameters were determined using linear regression. These rate approaches also include the dependency of temperature.

Langmuir-Hinshelwood type rate expressions are also suitable to conduct the kinetic modeling of CO_2 consumption. Here, the influences of feed gas composition (concentration of H_2 , CO, CO_2) and temperature have to be considered. When the syngas contains CO, the reaction rate of CO_2 is severely inhibited (see the previous paragraph), which is represented

by an inhibition term in the CO_2 rate expression; the numerator contains the concentration of CO_2 and H_2 , respectively.

A model taken from Vervloet et al. that considers the syngas concentration of CO and H_2 as well as temperature was used to describe the chain growth probability, α .

Technical cobalt particles ($d_p = 5 \text{ mm}$) – results

For cylindrically shaped particles with 5 mm diameter and 5 mm length, intraparticle transport limitations occur; as in the intrinsic measurements, the catalyst was diluted in quartz sand. The experiments were carried out at low CO -conversion ($\chi_{\text{CO}} < 10\%$). The temperature ranged between 190 and 260 °C. At severely diffusion limited conditions ($T = 260 \text{ °C}$), CO_2 -rich syngas is regarded as an appropriate feed to clarify the question whether CO_2 converts in a CO free core region inside the particle or not.

- Conventional synthesis gas (H_2 and CO).

The effectiveness factor η decreases with increasing temperature. Technical pellets result in an enhanced methane production compared to experiments with crushed particles (intrinsic condition); at higher temperature, the methane selectivity is more pronounced. Due to pore diffusion limitation inside the liquid filled pore network concentration gradients occur leading to a decrease in the catalyst effectiveness and a local increase of the H_2/CO -ratio inside the particle. With the surplus of hydrogen rising, the local paraffin-to-olefin ratio also grows.

- CO_2 -rich synthesis gas (H_2 , CO and CO_2).

At high temperature (severely diffusion limited condition), the conversion of CO_2 which is traced by higher methane selectivity could not be identified analytically with syngas compositions of $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ of 2/1/1 or 4/1/2, respectively. Hence, it can be concluded that CO_2 is unconverted or only consumed to a minor degree in the CO -free core region of the particle.

Modeling of a single cobalt catalyst particle

For the single catalyst particle, the mathematical model was derived from the steady state reaction diffusion mass balance for a sphere shaped body expressed by a second-order differential equation. Prior to numerical simulation, the diffusivity of the reactants inside the pore system has to be known.

Therefore, the pore filling degree F was determined by analysis of used catalyst particles; the pellets were taken from the FT reactor after experiments at different temperatures had ended. The data show that the pore filling degree decreases when the reaction temperature increases; hence, liquid higher hydrocarbons fill only partially the pores of the catalyst particle, and the influence of gas diffusivity rises with temperature.

Analysis of the liquid organic phase remaining inside the catalyst pores was conducted by Soxhlet-extraction 120 °C using toluene as solvent and subsequent GC analysis of the eluent phase. The liquid phase composition inside the pores remained more or less constant, and thus it is almost independent of temperature.

These findings were implemented into the mathematical model by introducing two different diffusion regimes. To describe the effective kinetics, the changes of the local reaction rates and selectivities – as consequence of the changing syngas ratio because of diffusion limitation – were taken into account. Finally, the established model is able to predict precisely the effect on the catalyst effectiveness and product selectivity caused by parameter variation (syngas composition and concentration, temperature and particle size) at a constant pressure of 30 bars.

The simulation results can be summed up to the following findings:

- Pore diffusion limitations produce concentration gradients inside the particle even at 200 °C; this effect pronounces at higher temperature.
- Concentration gradients inside the catalyst pellet lead to decreasing effective reaction rates of the CO-conversion. As a result, the effectiveness factor decreases with rising temperature ($\eta < 1$). Moreover, an increase of the H₂-to-CO ratio inside the catalyst is observed affecting the local selectivity. Thus, the internal transport limitation results in more methane and short-chain hydrocarbon formation. Consequently, the α -value, i.e. the selectivity to long-chain hydrocarbons, goes down.
- The effective kinetics was modeled by using the volume-weighted integration of the reaction rate and the selectivity profiles of the simulation results. The experimental results and the simulated data are in excellent agreement.
- If, at effective conditions, syngas provided for the FT process contains carbon dioxide, the CO₂ acts like an inert as long as CO is sufficiently present. However, at severely diffusion-affected conditions, CO₂ converts nearly exclusively into methane in the core region of the catalyst particle; since this conversion is humble, the methane formed contributes only marginally to the total product stream ($S_{CH_4}(H_2/CO) = 32\%_{\text{C}} \rightarrow S_{CH_4}(H_2/CO/CO_2) = 40\%_{\text{C}}$). At industrial FTS conditions ($T = 200 - 240\text{ °C}$, $d_p = 1 - 3\text{ mm}$), the impact of pore diffusion limitation on carbon dioxide conversion is much less than the simulation predicts for 5 mm particles; therefore, carbon dioxide can be considered as a diluting gas (increase of methane selectivity due to CO₂-conversion: $\Delta S_{CH_4} = 2\%$, $H_2/CO/CO_2 = 2/1/1$, $T = 240\text{ °C}$, $d_p = 3\text{ mm}$, $p_{\text{total}} = 30\text{ bars}$).

Conclusion and outlook

In this work, the modeling of the interplay of reaction and pore diffusion in cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis with CO₂-rich synthesis gas is presented. The results obtained by the variation of syngas composition and concentration as well as temperature, allowed to establish different kinetic approaches that describe the reaction rates and product selectivities. As catalyst, an in-house supported cobalt catalyst (Co/Al₂O₃) was prepared and applied in the shape

of technical pellets ($d_p = 5\text{ mm}$) and crushed particles ($d_p = 150\text{ }\mu\text{m}$) to determine the intrinsic and effective kinetics, respectively. Langmuir-Hinshelwood type rate expressions are suitable mathematical tools to describe the intrinsic kinetics of the methane and FT product formation as well as the conversion of both carbon monoxide and carbon dioxide. The selectivity to product i can be modeled using the ratio of the individual formation rate divided by the overall rate of the CO consumption. A model from Vervloet *et al.* was applied to describe the selectivity to long-chain hydrocarbon products (waxes), expressed by the α -value (i.e. chain growth probability). Moreover, the pore filling degree of the catalyst, the localization of FT waxes inside the pore network, and the distribution of the liquid products were determined to develop a coherent and realistic model that fits the experimental data. The mathematical model predicts the influence of pore diffusion on the local changing H_2 -to-CO ratio inside the catalyst and on the catalyst effectiveness and product selectivity. Direct hydrogenation of CO_2 in the CO-free region of the particle is possible at severely diffusion-limited reaction conditions. The conversion of carbon dioxide leaves the kinetics of the CO-conversion unaffected. At industrial conditions, carbon dioxide is only slightly converted and can be considered as an inert. The conversion of CO_2 yields only a negligible increase of the methane selectivity (i.e. 1 - 2 %_C).

For the Langmuir-Hinshelwood rate expression, the kinetic parameters were determined by linear regression. In almost all cases, this method provides very nice matches with the experimental reaction rates. Nevertheless, with respect to very low CO inlet concentrations, distinct deviations occur between the model and the data points. Here, a more accurate agreement is expected if a numerical method like non-linear regression is used to determine the kinetic parameters. Furthermore, the analysis of used technical catalyst particles (sampled from the FT reactor after the experiments at different temperatures ended) by nitrogen physisorption and thermogravimetry revealed that the pore filling degree of the catalyst particle decreases with increasing reaction temperature. However, to date, it is assumed that the catalyst particles are filled completely with liquid higher hydrocarbons at steady state Fischer-Tropsch conditions independent of the reaction temperature. This phenomenon is currently investigated at the *Chair of Chemical Engineering at Bayreuth University*. In-situ measurements in a magnetic suspension balance have shown that the catalyst particles are only partially filled at the respective reaction conditions.

The interplay of the chemical reaction, internal transport of reactants and products, and the external mass transfer of liquid products into the gas phase is of course highly challenging. In future works, this topic should, however, be studied in more detail to gain a better understanding of the Fischer-Tropsch kinetics and to develop an improved and more realistic model.

Anhang A

A.1 Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

A.1.1 Parameter und Methoden der Gaschromatographie

Gasphasenchromatograph (online-GC)

Zur Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe mithilfe des online-GCs *Varian GC 450* wurde dem Abgasstrom ein Stickstoffvolumenstrom mit dem internen Standard Cyclopropan ($N_2 = 99\%$, Cyclopropan CP = 1%) zugeschaltet. Cyclopropan ist ein C_3 -Isomer, das bei der Fischer-Tropsch-Synthese nicht gebildet wird und somit im Produktspektrum nicht detektierbar ist. Durch Kenntnis des exakten Massenstroms an Cyclopropan kann über die Peakfläche A_i im Chromatogramm der jeweilige Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C_1 - C_6) im Gesamtabgasvolumenstrom errechnet werden. Für eine Messung mit dem online-GC wurde der Zuleitungsdruck über das Niederschraubventil V10 (siehe Abb. 4.3) auf 100 mbar erhöht. Damit wurde erreicht, dass ein Teilstrom des Abgases durch die sogenannte Gasdosierschleife des GCs strömte. Diese Probenschleife besaß ein konstantes Volumen und garantierte somit die Analyse einer definierten Menge an Abgas. Zwischen den Messungen wurde die GC-Säule periodisch ausgeheizt, um mögliche Rückstände langkettiger Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Die GC-Parameter sowie das verwendete Temperaturprogramm zur Detektion der gasförmigen Kohlenwasserstoffe finden sich in Tab. A.1.

Flüssigphasenchromatograph (offline-GC)

Die in den Heißabscheidern und Kühlfallen auskondensierte Flüssigphase wurde extern mit dem Flüssigphasen-GC *Varian CP 3800* analysiert. Zunächst wurde das flüssige Reaktionsprodukt mit dem Lösungsmittel Toluol aus den Kühlfallen ausgewaschen. Hierfür wurden die Kühlfallen in einem temperierten Wasserbad auf 55°C erwärmt, um Kohlenwasserstoffe mit höherem Schmelzpunkt zu lösen. Die Inhalte wurden in einem Probenglas gesammelt und nach anschließender Koagulation und Bildung der organischen und der wässrigen Phase voneinander getrennt. Nach der Separierung der organischen Phase wurde diese durch langsames Rühren homogenisiert und angrenzend eine representative Probe von 5 ml entnommen. Um einen möglichen Eintrag von Feststoffen (unlösliche Kohlenwasserstoffe, Katalysatorpartikel, Quarzsand) in den GC zu vermeiden, wurde die representative Probe bei 5000 U/min für etwa eine Minute zentrifugiert. Nach in Summe dreimaligem Zentrifugieren wurde 1 ml der organischen Phase in ein GC-Probenfläschchen zur Analyse überführt. Um eine mögliche Ausflockung höherer Kohlenwasserstoffe zu verhindern, wurde das Probenfläschchen in einer auf 55°C temperierten Schablone fixiert. Ein Autosampler sorgte für die wechselnde Aufgabe der zu untersuchenden organischen

Phase und des Spülmittels Toluol, um das Risiko einer potentiellen Verunreinigung der Säule zu minimieren. Die diesbezüglich verwendete Messmethode ist in Tab. A.1 aufgeführt.

Tab. A.1: Parameter und Methoden zur Analyse gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe

	Gasphase	Flüssigphase
Hersteller	Varian GC 450	Varian CP 3800
Säule	CP Sil Pona CB	DB 5ht
Säulenabmaße ($l; d_i$)	100 m; 0,25 mm	15 m; 0,32 mm
Beschichtungsdicke	0,5 μm	0,1 μm
Säulendurchfluss	2 ml/min	2 ml/min
Detektor	FID, $T = 260^\circ\text{C}$	FID, $T = 300^\circ\text{C}$
Injektortemperatur	250 $^\circ\text{C}$	290 $^\circ\text{C}$
Split	20	60
Trägergas	He	H ₂
Software	Galaxie CDS 1.9 SP1	Star WS 6.4.1
Temperaturprogramm	Start: 10 min bei 1 $^\circ\text{C}$ 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 250 $^\circ\text{C}$ T_{max} für 20 min konstant	Start: 10 min bei 35 $^\circ\text{C}$ 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 350 $^\circ\text{C}$ T_{max} für 10 min konstant

A.1.2 Volumenstrommessung bei niedrigen Verweilzeiten

Bei hohen Gesamtvolumenströmen ($\dot{V}_{\text{ges}} > 100 \text{ l h}^{-1}$) war es oftmals nicht möglich diese über den Seifenblasenströmungsmesser exakt zu bestimmen. Mit Hilfe von einer alternativen Methode wurden die Volumenströme dann indirekt über einen Stickstoffstandardstrom bestimmt. Dazu wird der volumetrische Anteil an Kohlenmonoxid im Abgasstrom y_{CO} durch den Gasanalysator bestimmt:

$$y_{\text{CO}} = \frac{\dot{V}_{\text{CO}}}{\dot{V}_{\text{ges}}} \quad (\text{A.1})$$

Im Anschluss daran wird ein definierter N₂-Standardstrom dem Abgasstrom niederdruckseitig zugegeben. Folglich ändert sich der volumetrische Anteil an CO zu $y_{\Delta\text{CO}}$:

$$y_{\Delta\text{CO}} = \frac{\dot{V}_{\text{CO}}}{\dot{V}_{\text{ges}} + \dot{V}_{\text{N}_2, \text{Standard}}} \quad (\text{A.2})$$

Da der N_2 -Standardstrom kleiner ist als der Gesamtvolumenstrom, kann er über den Seifenblasenströmungsmesser exakt bestimmt werden. Unter Verwendung von Gl. (A.1) und Gl. (A.2) ergibt sich der Gesamtvolumenstrom zu:

$$\dot{V}_{ges} = \frac{y_{\Delta CO}}{y_{\Delta CO} + y_{CO}} \cdot \dot{V}_{N_2, Standard} \quad (A.3)$$

A.1.3 Bestimmung der Selektivitäten aus Gas- und Flüssigphase

Die Basis zur Ermittlung von Selektivitäten bestimmter Kohlenstoffprodukte und -produktgruppen stellen die Chromatogramme der Gas- und Flüssigphase dar. Im Allgemeinen berechnet sich die auf Kohlenstoff C bezogene Selektivität eines Fischer-Tropsch-Produkts aus der Superpositionierung der Massenströme der analysierten Gas- und Flüssigphase $\dot{m}_{C_{i,g}}$ bzw. $\dot{m}_{C_{i,fl}}$ dividiert durch den konvertierten Massentrom an Kohlenstoff $\dot{m}_{C_{konv}}$ (siehe Gl. (A.4)).

$$S_i = \frac{\dot{m}_{C_{i,g}} + \dot{m}_{C_{i,fl}}}{\dot{m}_{C_{konv}}} = \frac{\dot{m}_{C_i}}{\dot{m}_{C_{konv}}} \quad (A.4)$$

Die während der Reaktion umgesetzte Masse an Kohlenstoff $\dot{m}_{C_{konv}}$ berechnet sich wie folgt:

$$\dot{m}_{C_{konv}} = (\dot{m}_{CO_{ein}} - \dot{m}_{CO_{aus}}) \cdot \frac{M_C}{M_{CO}} \quad (A.5)$$

Die jeweiligen kohlenstoffbezogenen Massenströme der Reaktionsprodukte werden über die gaschromatographische Auswertung der Gas- und Flüssigphase bestimmt. Die Analyse der Reaktionsprodukte der **Gasphase** erfolgte über die Zudosierung des internen Standards Cyclopropan. Durch Kenntnis des genauen Standardmassenstroms $\dot{m}_{C_3H_6}$ kann nach Gl. (A.6) der Massenstrom der einzelnen gasförmigen Kohlenstoffspezies $\dot{m}_{C_{i,g}}$ berechnet werden.

$$\dot{m}_{C_{i,g}} = \frac{A_i K_i}{A_{C_3H_6}} \cdot \frac{M_C}{M_i} \dot{m}_{C_3H_6} \quad (A.6)$$

Dabei stellen A_i und $A_{C_3H_6}$ die integrierten Chromatogrammflächen einer einzelnen Kohlenstoffkomponente bzw. des Cyclopropan dar. Ferner ist K_i ein bei der Kalibrierung des Gaschromatographen bestimmter Korrekturfaktor. Weiterhin stellen M_C und M_i die molare Masse des Kohlenstoffs und der jeweiligen Kohlenstoffverbindung dar.

Um bei der Analyse der **Flüssigphase** einen Massenstrom an Reaktionsprodukten zu erhalten, wird die in den Kühlfallen kumulierte Menge an Kohlenwasserstoffen durch die Versuchszeit dividiert. Der kohlenstoffbezogene Massenstrom eines flüssigen Produkts errechnet sich aus dem

Quotienten der jeweiligen Peakfläche und der Summe aller detektierten Peakflächen multipliziert mit der Menge an kondensierten Kohlenwasserstoffen m_{KW} innerhalb einer bestimmten Versuchszeit t . Dabei ist K_i wiederum ein GC-spezifischer Korrekturfaktor bezüglich der analysierten Kohlenstoffverbindung. Über die molaren Massen M_C und M_i wird der Massenstrom des Reaktionsprodukts i auf die Masse an Kohlenstoff bezogen.

$$\dot{m}_{C_i,ft} = \frac{A_i K_i}{\sum A_i} \cdot \frac{M_C}{M_i} \cdot \frac{m_{KW}}{t} \quad (A.7)$$

A.1.4 Validierung der Methodik über eine Massenbilanz

Um die Genauigkeit der Messmethodik zu verifizieren bzw. innerhalb der Messung auftretende mögliche Messfehler zu detektieren, wurde eine Massenbilanz bezogen auf Kohlenstoff erstellt. In die Bilanz gehen der Eingangsstrom an Kohlenstoff-haltigen Synthesegasspezies $\dot{m}_{C, \text{ein}}$ sowie die Ausgangsströme an CO $\dot{m}_{CO, \text{aus}}$, CO₂ $\dot{m}_{CO_2, \text{aus}}$ und Kohlenwasserstoffverbindungen $\sum \dot{m}_{C_i}$ mit ein. Bezüglich der bei Raumtemperatur festen Wachse wird ein Kohlenstoffgehalt von 85 Gew.-% angenommen. Die Ausgangsströme der Kohlenwasserstoffe resultieren aus der Analyse des Produktspektrums durch den on- und offline-GC; CO und CO₂ werden im Abgasstrom vom Gasanalysator detektiert. Demzufolge ergibt sich die Massenbilanz zu:

$$\frac{\dot{m}_{C_{\text{aus}}}}{\dot{m}_{C_{\text{ein}}}} = \frac{\dot{m}_{CO, \text{aus}} + \dot{m}_{CO_2, \text{aus}} + \sum \dot{m}_{C_i}}{\dot{m}_{CO, \text{ein}} + \dot{m}_{CO_2, \text{ein}}} \quad (A.8)$$

A.1.5 Berechnung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Um eine direkte Korrelation zwischen der auf die Masse an Kohlenstoff bezogenen C₅₊-Selektivität und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α herzustellen, ist es obligat die von *Anderson* auf die Fischer-Tropsch-Synthese übertragene Schulz-Flory-Verteilung in die Einheit Gew.-% umzurechnen. Der Stoffmengenanteil einer Kohlenwasserstoffkomponente mit der C-Zahl i definiert sich über das Verhältnis aus dem jeweiligen Anteil des bei der Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffs und der Summe aller Kohlenwasserstoffverbindungen.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} \quad (A.9)$$

Der C-bezogene Gewichtsanteil $w_{C,i}$ berechnet sich analog aus dem Verhältnis der Massen zueinander:

$$w_{C,i} = \frac{m_{C,i}}{m_{ges}} = \frac{i \cdot n_i \cdot M_C}{\sum_{i=1}^{\infty} (i \cdot n_i \cdot M_C)} \quad (\text{A.10})$$

Durch Einsetzen von Gl. (A.9) in Gl. (A.10) erhält man folgende Beziehung:

$$w_{C,i} = \frac{i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^{\infty} (i \cdot x_i)} \quad (\text{A.11})$$

Durch Einsetzen der Gleichung (2.4) und der Lösung der konvergenten Reihe für $\alpha > 1$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \alpha^{i-1} (1 - \alpha) = \frac{1}{1 - \alpha} \quad (\text{A.12})$$

erhält man aus Gl. (A.11) den C-bezogenen Gewichtsanteil einer Kohlenstoffkomponente als Funktion von α

$$w_{C,i} = i \alpha^{i-1} (1 - \alpha)^2 \quad (\text{A.13})$$

A.1.6 Bestimmung der Wachstumswahrscheinlichkeit über die Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe

Nach Rose kann die Wachstumswahrscheinlichkeit α über die C_{5+} -Selektivität korreliert werden. Diese wird folgendermaßen beschrieben:

$$S_{C_{5+}} = 1 - \sum_{i=1}^4 w_{C,i} \quad (\text{A.14})$$

Durch Einsetzen von Gl. (A.13) in Gl. (A.14) ergibt sich zwischen $S_{C_{5+}}$ und α folgender Zusammenhang:

$$S_{C_{5+}} = 1 - (1 - \alpha)^2 (1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + 4\alpha^3) \quad (\text{A.15})$$

Stellt man nun α als Funktion der C_{5+} -Selektivität dar, ergibt sich im Bereich 0,6 bis 0,9 ein linearer Zusammenhang der beiden Größen. Dieser Bereich ist in Abb. A.1 durch gestrichelte Linien hervorgehoben.

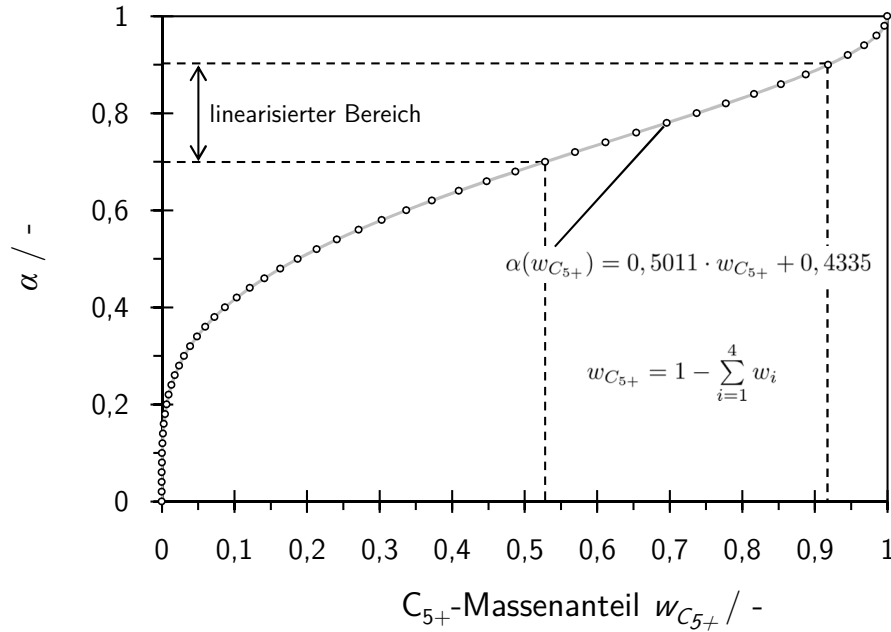


Abb. A.1: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α als Funktion der C_{5+} -Selektivität.

Durch Linearisierung der Abhängigkeit in diesem Bereich ergibt sich Gl. (A.16):

$$\alpha(S_{C_{5+}}) = 0,5011 \cdot S_{C_{5+}} + 0,4335 \quad (\text{A.16})$$

Ein großer Vorteil der Methode ist, dass die aufwändige Analyse der Flüssigphase entfällt. Folglich genügt es das Produktspektrum der Gasphase zu analysieren. Allerdings wird bei der Anwendung der Methode eine 100 %-ige Massenbilanz vorausgesetzt, die innerhalb der Versuchsreihen nur selten exakt erreicht wurde. Bei der experimentellen Bestimmung der C_{5+} -Selektivität wurde der durch Methan verursachte Fehler herausgerechnet. Die C_{5+} -Selektivität ergibt sich demnach zu:

$$S_{C_{5+}} = \frac{\Delta \dot{m}_{C,CO} - \sum_{i=1}^4 \dot{m}_{C,i}}{\Delta \dot{m}_{C,CO} - \dot{m}_{C,CH_4}} \quad (\text{A.17})$$

Dabei ist $\Delta \dot{m}_{C,CO}$ die während der Versuchszeit t umgesetzte Masse an Kohlenstoff aus Kohlenmonoxid und \dot{m}_{C,CH_4} die innerhalb von t gebildete Masse an Kohlenstoff aus Methan.

A.1.7 Korrelation der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit der Methanselektivität

Durch Auftragung der experimentell bestimmten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α (nach Gl. (A.16)) über der gemessenen Methanselektivität S_{CH_4} kann α mit der Selektivität zu Methan korreliert werden (siehe Abb. A.2). Da die massenbezogene Schulz-Flory-Verteilung die gemessene Methanselektivität stark unterschätzt, muss ein Korrekturfaktor von 0,15 eingeführt werden damit α mit der Selektivität zu Methan korreliert werden kann (siehe Gl. (A.18)). Die Einführung dieses Korrekturfaktors liefert eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Korrelation. Durch diese Korrelation kann α nunmehr nicht nur unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bei einem konstanten Gesamtdruck von 30 bar dargestellt werden, sondern auch für variierende Gesamtdrucke modelliert werden (siehe Abb. 5.17).

$$\alpha_{korrr} = 1 - \sqrt{0,15 \cdot S_{CH_4}} = 1 - \sqrt{0,15 \cdot \frac{r_{CH_4}}{r_{CO}}} \quad (A.18)$$

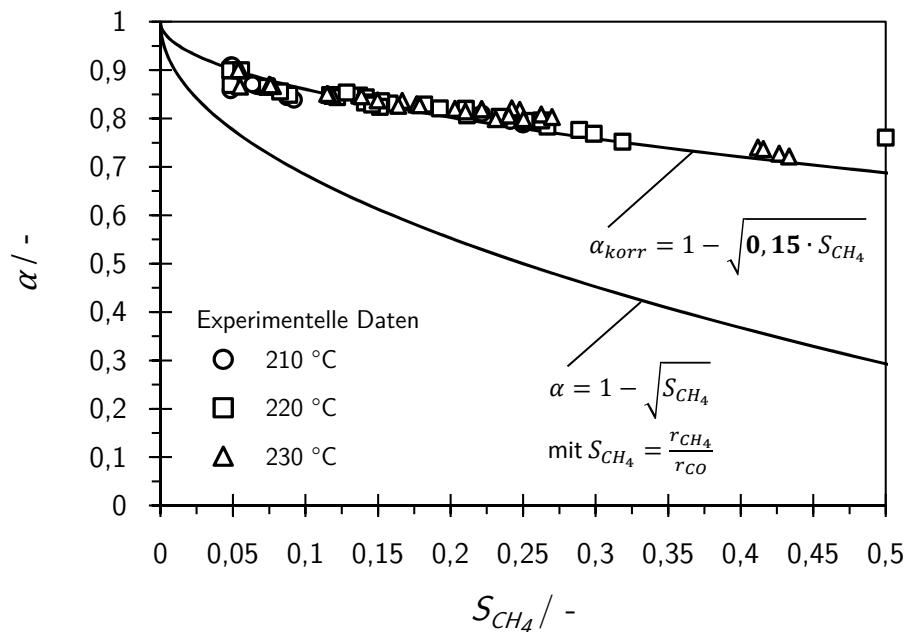


Abb. A.2: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α in Abhängigkeit der Selektivität zu Methan S_{CH_4} (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

A.1.8 Reduktions- und Anfahrvorschriften für den Kobaltkatalysator

Im Allgemeinen orientiert sich die Reduktionsvorschrift an der für eine vollständige Aktivierung des Katalysators notwendigen Betriebstemperatur. Im Falle von Kobalt(II,III)oxid bedeutet dies die Reduktion von Trikobalttetraoxid (Co_3O_4) zu elementarem Kobalt (Co) in einem Volumenstrom aus H_2 und einem Inertgas (meist N_2). Die Initiierung der Aktivierung findet unter Verwendung des Trägers Aluminiumoxid bereits bei Temperaturen unter 300°C statt. Um allerdings den Vorgang zu beschleunigen, werden typischerweise Temperaturen von ca. 350°C angesetzt. Dementsprechend wird auch der Fischer-Tropsch-Katalysator in Anlage II bei einer maximalen Temperatur von 360°C aktiviert. Bezüglich Anlage I muss die Aktivierung jedoch bei milderen Temperaturen (290°C) erfolgen. Aufgrund der Temperaturregelung durch das Thermoöl ist man hier auf dessen Zersetzungstemperatur von 300°C limitiert. Um dennoch einen hohen Reduktionsgrad zu erzielen, wird die maximale Temperatur über einen längeren Zeitraum konstant gehalten. Die genauen Betriebsvorschriften zur Aktivierung für den im Rahmen der Arbeit verwendeten Kobaltkatalysator finden sich bezüglich Anlage I und II in Tab. A.2 bzw Tab. A.3.

Tab. A.2: Prozessführung zur Reduktion des Kobaltkatalysators in Anlage I.

Schritt	Anweisung	T	p_{ges}
		$^\circ\text{C}$	bar
1	Inertisieren der Schüttung	25	0,1
2	Einleiten der Reduktionsgase (20 Vol.-% H_2 , 80 Vol.-% N_2)	25	0,1
3	Aufheizen der Schüttung auf Maximaltemperatur mit $3^\circ\text{C}/\text{min}$; Betriebsparameter für 3 h konstant halten	290	0,1
4	Variation Reduktionsgase zu 80 Vol.-% H_2 und 20 Vol.-% N_2 Betriebsparameter für 16 h konstant halten	290	0,1
5	Abkühlen, Inertisieren und Versiegeln der Schüttung mit N_2	80	20

Die Anfahrvorschriften für den Kobaltkatalysator unterscheiden sich innerhalb der beiden Anlagen nur hinsichtlich der Einsatzgase und der Volumenströme. So besitzt der Eingangsvolumenstrom von Anlage I ($\dot{V}_{ges}=160\text{ l h}^{-1}$) einen zusätzlichen Inertgasanteil an N_2 von 25 Vol.-%. Bezüglich Anlage II wird auf einen Inertgasanteil verzichtet. Der Eingangsvolumenstrom beträgt hier 20 l h^{-1} . Die Betriebsanweisung für das Anfahren des Katalysators in beiden Anlagen ist in Tab. A.4 aufgeführt.

Tab. A.3: Prozessführung zur Reduktion des Kobaltkatalysators in Anlage II.

Schritt	Anweisung	T	p_{ges}
		°C	bar
1	Inertisieren der Schüttung	25	0,1
2	Einleiten der Reduktionsgase (20 Vol.-% H ₂ , 80 Vol.-% N ₂)	25	0,1
3	Aufheizen der Schüttung auf Maximaltemperatur mit 3°C/ min; Betriebsparameter für 3 h konstant halten	360	0,1
4	Variation Reduktionsgase zu 100 Vol.-% H ₂ Betriebsparameter für 2 h konstant halten	360	0,1
5	Abkühlen, Inertisieren und Versiegeln der Schüttung mit N ₂	80	20

Tab. A.4: Vorschrift zur Inbetriebnahme der Fischer-Tropsch-Anlagen unter Verwendung des Kobaltkatalysators.

Schritt	Anweisung	T	p_{ges}
		°C	bar
1	Einleiten von Synthesegas in den Reaktor	80	20
2	Temperaturerhöhung auf 190 °C Druckerhöhung auf 25 bar Abwarten eines stationären Profils	190	25
3	Temperaturerhöhung auf 200 °C Abwarten eines stationären Profils	200	25
4	Temperaturerhöhung auf 210 °C Abwarten eines stationären Profils	210	25
5	Temperaturerhöhung auf 220 °C Abwarten eines stationären Profils	220	25
6	Stationärer Synthesebetrieb für ca. 4 Tage	220	25

A.1.9 Oberflächencharakterisierung über Stickstoffphysisorption und Quecksilberporosimetrie

Eine gängige Methode zur Charakterisierung von mesoporösen Oberflächen ($d_{Pore} = 2 - 50 \text{ nm}$) ist die Stickstoffphysisorption. Aufgrund von Van-der-Waals-Kräften wechselwirken die Moleküle nicht nur mit der Oberfläche sondern auch untereinander, wodurch es zur Ausbildung mehrerer Lagen an Molekülschichten kommen kann. Daher kann der Adsorptionsvorgang nicht über die Langmuir-Isotherme beschrieben werden, die neben einer monomolekularen Bedeckung eine konstante Adsorptionseenthalpie sowie keine Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen voraussetzt. Folglich wird hier die von *Brunauer, Emmett* und *Teller* aufgestellte BET-Theorie verwendet. Diese stellt eine Erweiterung der Langmuir-Theorie bezüglich der mehrlagigen Adsorption dar. Der Bedeckungsgrad θ_A einer mehrlagigen Adsorption ist definiert als das Verhältnis aus allen adsorbierten Molekülen n_A und jenen, die sich in Monolage befinden.

$$\theta_A = \frac{n_A}{n_{A, Monolage}} = \frac{C_{BET} \frac{p_A}{p_A^*}}{\left[1 - \frac{p_A}{p_A^*}\right] \left[1 + (C_{BET} - 1) \frac{p_A}{p_A^*}\right]} \quad (\text{A.19})$$

Dabei stellt p_A^* den Sättigungsdampfdruck der adsorbierten Komponente und C_{BET} die BET-Konstante dar. Durch Linearisierung von Gl. (A.19) erhält man eine Gerade aus dessen Steigung und Achsenabschnitt sich $n_{A, Monolage}$ berechnen lässt.

$$\frac{\frac{p_A}{p_A^*}}{n_A \left[1 - \frac{p_A}{p_A^*}\right]} = \frac{1}{n_{A, Monolage} C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{n_{A, Monolage} C_{BET}} \frac{p_A}{p_A^*} \quad (\text{A.20})$$

Die spezifische innere Oberfläche A_{BET} berechnet sich zu:

$$A_{BET} = \frac{A_{Probe}}{m_{Probe}} = \frac{n_{A, Monolage} A_A N_A}{m_{Probe}} \quad (\text{A.21})$$

Dabei ist N_A die *Avogadro Konstante*, $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, und A_A der benötigte Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls ($1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ für N_2).

Prinzipiell wird bei einer Physisorptionsmessung die zu untersuchende Probe evakuiert und auf die für die Kondensation des Gases günstige Temperatur gebracht (-196°C für N_2). Das Gas wird sukzessive in definierten Mengen dem Probenraum zudosiert. Nach jeder Gaszugabe wird solange gewartet, bis sich der Gasdruck über der Probe im Gleichgewicht befindet. Durch einen Vergleich der zudosierten Menge an Gas und dem Gesamtdruck kann schließlich eine Aussage über die physisorbierte Menge an Gas getroffen werden und somit die Adsorptionsisotherme ermittelt werden.

Im Falle des innerhalb der Arbeit untersuchten Katalysators zeigt sich eine für mesoporöse Materialien spezifische Adsorptionsisotherme vom Typ IV. In Abbildung A.3 ist der charakteristische steile Anstieg im relativen Druckbereich $p_{N_2}/p_{N_2}^* = 0,6$ bis $0,8$ des adsorbierten Stickstoffs bedingt durch Kapillarkondensation zu sehen. Anhand der Hysterese lässt sich erkennen, dass die Entleerung der Poren durch Desorption der N_2 -Moleküle im Vergleich zur Adsorption verzögert abläuft. Dieses Phänomen resultiert aus den auftretenden Kapillarkräften, welche für eine Porenentleerung zunächst überwunden werden müssen. Die Annahme der BET-Theorie ist im Bereich in dem Kapillarkondensation auftritt jedoch nicht gerechtfertigt. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird daher der relative Druckbereich zwischen $0,05$ und $0,3$ linearisiert. Die Messung der aktiven Katalysatoroberfläche über die BET-Methode ergab einen Wert von $182 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$.

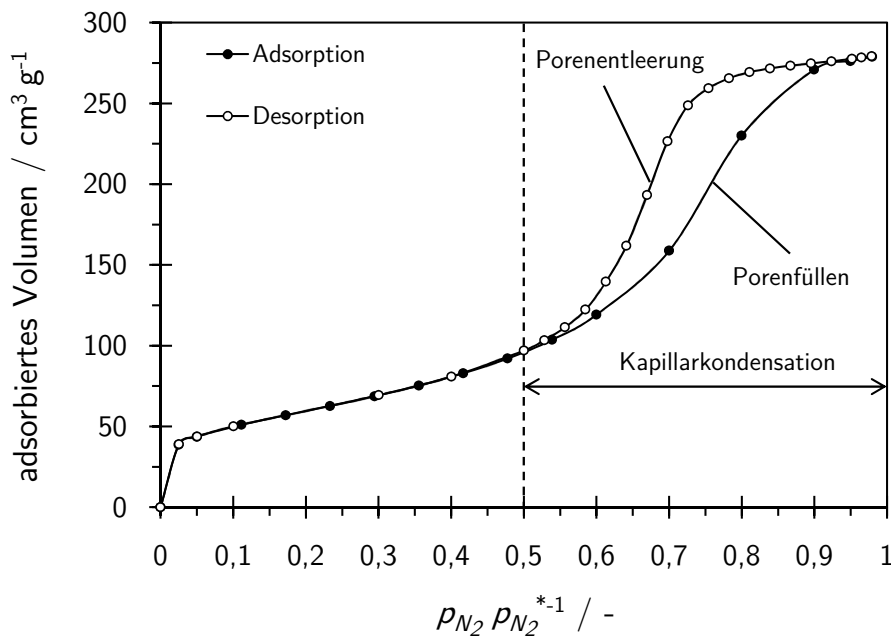


Abb. A.3: Adsorptionsisotherme vom Typ IV des selbst hergestellten Kobaltkatalysators ($p_{N_2}^* = 740 \text{ mmHg}$, $m_{\text{Probe}} = 0,1307 \text{ g}$, $C_{\text{BET}} = 115$).

Die Bestimmung des kumulierten Porenvolumens sowie der kumulierten Porenoberfläche erfolgte durch die Kombination der Oberflächencharakterisierungsmethoden der Physisorption (BJH-Methode) und der Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) um ein exaktes Ergebnis hinsichtlich des gesamten Porengrößenbereichs (2 nm - $50 \mu\text{m}$) zu liefern. In Abbildung A.4 ist das kumulierte Porenvolumen in Abhängigkeit des Porendurchmessers (logarithmisch skaliert) aufgetragen. Die Hg-Porosimetrie misst zwischen 100 und 1000 nm ein großes Volumen an Makroporen. Im Mesoporenbereich zwischen 10 und 100 nm wird jedoch kein Porenvolumen detektiert. Mit Hilfe der Physisorption wird im Mesoporenbereich $< 50 \text{ nm}$ ein deutlicher Anstieg des Porenvolumens ermittelt. Da sich die Messbereiche beider Oberflächencharakterisierungstechniken nicht überschneiden, ist es möglich, die durch Physisorption bestimmten Porenvolumina ab einem Porendurchmesser von etwa 50 nm auf das durch Hg-Porosimetrie bisher bestimmte kumulierte Porenvolumen aufzuaddieren. Somit kann das kumulierte Porenvolumen für den gesamten Porengrößenbereich der Katalysatorpartikel mit einem Wert von $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ exakt bestimmt werden.

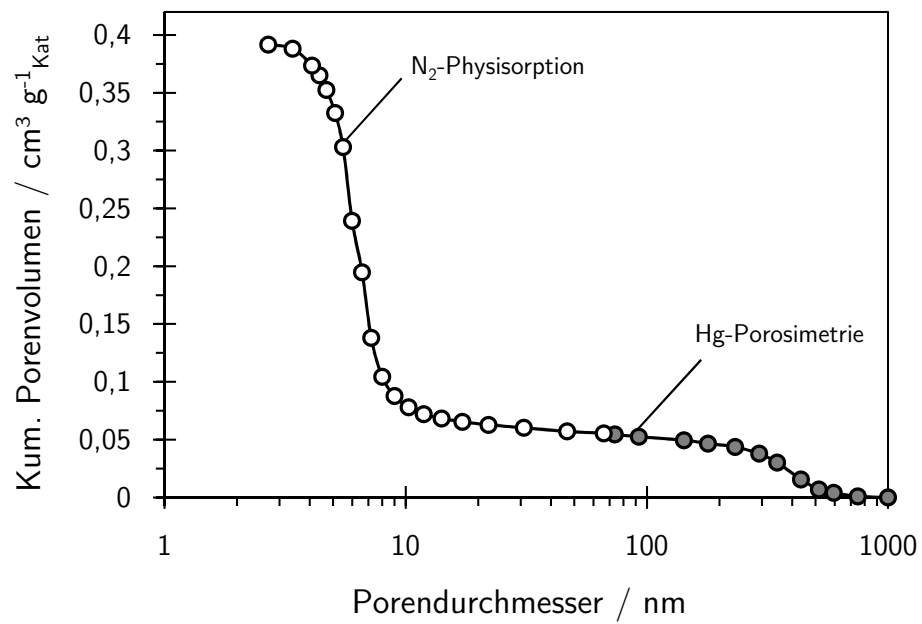


Abb. A.4: Kumuliertes Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser im Bereich zwischen 2 und 1000 nm.

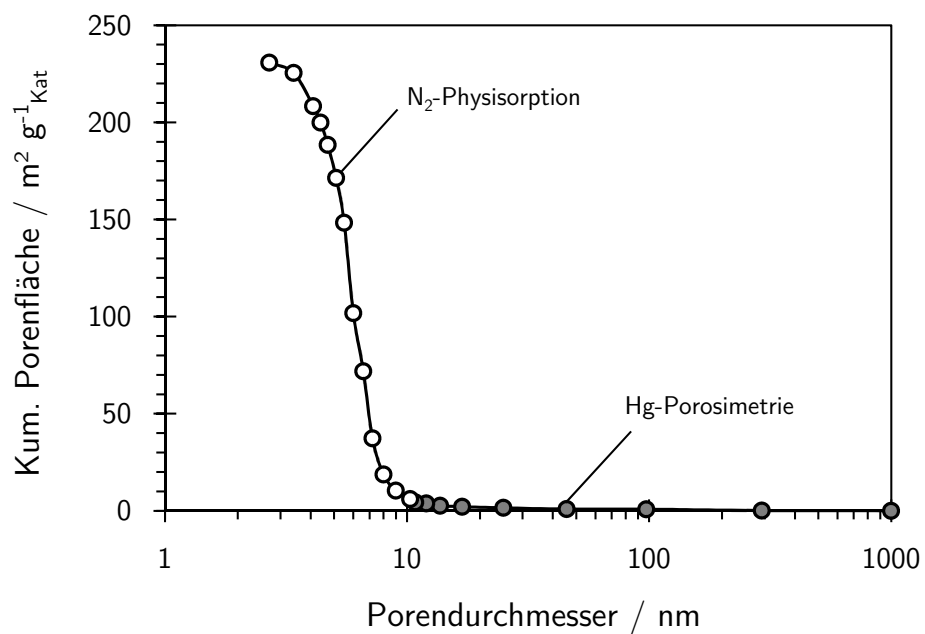


Abb. A.5: Kumulierte Porenfläche in Abhängigkeit vom Porendurchmesser im Bereich zwischen 2 und 1000 nm.

Des Weiteren wird in Abb. A.4 deutlich, dass Makroporen mit Porendurchmessern zwischen 100 und 1000 nm einen erheblichen Anteil am Porenvolumen (90 %) besitzen. Im Gegensatz dazu wird erwartungsgemäß die katalytisch zugängliche Fläche (innere Oberfläche der Katalysatorpartikel) durch kleinere Poren bereitgestellt (siehe Abb. A.5). Der Anteil der Mesoporen (2 - 50 nm) beläuft sich dabei auf 80 %, die Makroporen leisten einen Beitrag von 20 %. Somit wird vermutet, dass die vorhandenen Makroporen als Transportporen fungieren und die Diffusion der Reaktanden zu den aktiven Zentren begünstigen [145, 173]. Die kleineren Poren sind für die große innere Oberfläche, eine homogene Dispersion der aktiven Zentren und daher für eine hohe intrinsische Aktivität verantwortlich, erhöhen jedoch auch den Diffusionswiderstand und damit den Einfluss intrapartikulärer Transporteffekte auf die Synthese [145].

A.2 Ergänzende Diagramme und Tabellen

A.2.1 Desaktivierungsverhalten von Kobaltkatalysatoren

Um eine mögliche Desaktivierung des Katalysators durch die jeweiligen Synthesegasgemische auszuschließen, wurde vor den eigentlichen reaktionskinetischen Untersuchungen der Einfluss von CO, CO₂ und H₂O im Synthesegas auf die Aktivität des Katalysators untersucht. Die Versuche zur Desaktivierungsneigung fanden an einem industriellen Kobaltkatalysator der Firma Clariant Catalysts statt. Dieser bestand aus einem Al₂O₃-Träger, auf dem Kobalt dispergiert vorlag. Die geometrischen Abmessungen waren wie folgt: $l_P \times d_P = 5 \times 1,6$ mm.

A.2.1.1 Desaktivierungsverhalten bei Einsatz von konventionellem Synthesegas

Zunächst wurde der Einfluss von konventionellem Synthesegas (H₂, CO, N₂) unter stöchiometrischer Synthesegaszusammensetzung und bei konstanten Reaktionsbedingungen untersucht. Der Umsatz bezüglich Kohlenmonoxid wurde dabei über einen Zeitraum von 14 Tagen kontrolliert. Hierbei konnte keine Abnahme des Umsatzes festgestellt werden (siehe Abb. A.6). Der Einsatz von konventionellem Synthesegas deaktiviert den Katalysator somit nicht.

A.2.1.2 Desaktivierungsverhalten bei Einsatz von kohlendioxidreichem Synthesegas

Um eine Desaktivierung des Kobaltkatalysators durch die Zugabe von CO₂ auszuschließen, wurde präventiv ein Langzeitexperiment durchgeführt. Das Synthesegas bestand dabei aus zwei Teilen H₂, einem Teil CO₂ und einem Teil N₂ und wurde über den Versuchszeitraum wie auch alle anderen Betriebsparameter nicht verändert. Eine Abnahme des Umsatzes konnte über den beobachteten Zeitraum nicht vernommen werden (siehe Abb. A.7). Das CO₂ führt demnach nicht zu einer Desaktivierung des Katalysators.

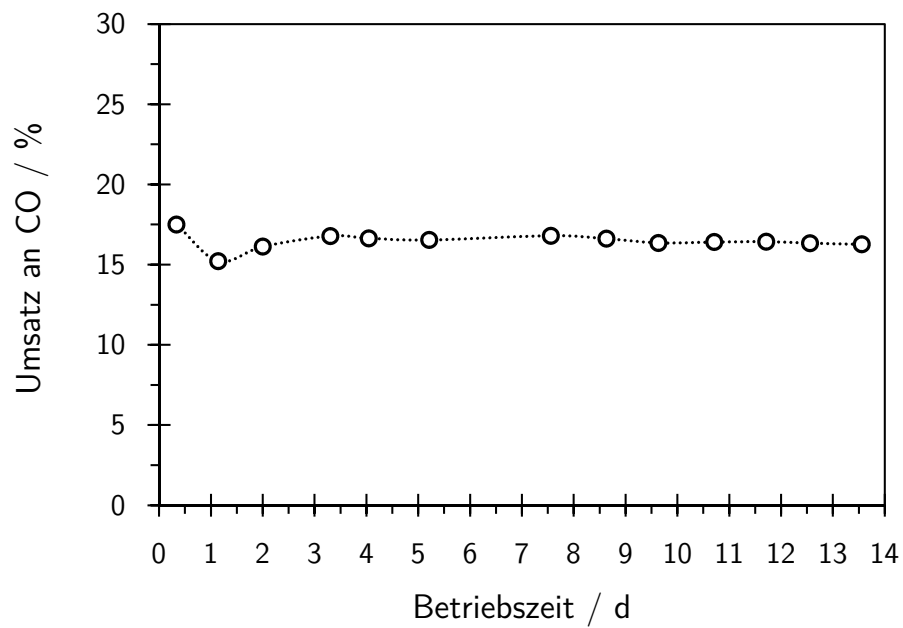


Abb. A.6: Umsatz an CO über der Betriebszeit ($p_R = 25$ bar, $T_R = 214^\circ\text{C}$, $n_{H_2}/n_{CO_2}/n_{N_2} = 2/1/1$, $\tau^* = 1870 \text{ kg}_{\text{Kat}} \text{ s m}^{-3}$).

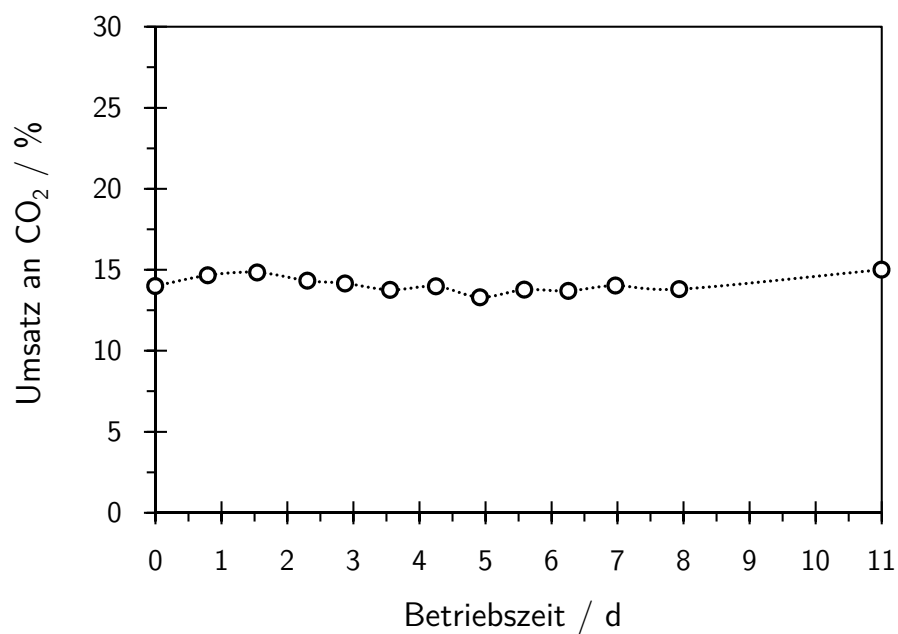


Abb. A.7: Umsatz an CO₂ über der Betriebszeit ($p_R = 25$ bar, $T_R = 212^\circ\text{C}$, $n_{H_2}/n_{CO_2}/n_{N_2} = 2/1/1$, $\tau^* = 1890 \text{ kg}_{\text{Kat}} \text{ s m}^{-3}$).

A.2.1.3 Desaktivierungsverhalten bei einem H₂O-Anteil von 20 Vol.-% im konventionellen (CO₂-freien) Synthesegas

Aufgrund der Tatsache, dass bei Eisenkatalysatoren das bei der Synthese sich bildende H₂O zu einer fortschreitenden Desaktivierung als auch zu einer erhöhten CO₂-Selektivität führt, muss der Einfluss von Wasser auf Kobalt in einem Langzeitexperiment ebenfalls näher untersucht werden.

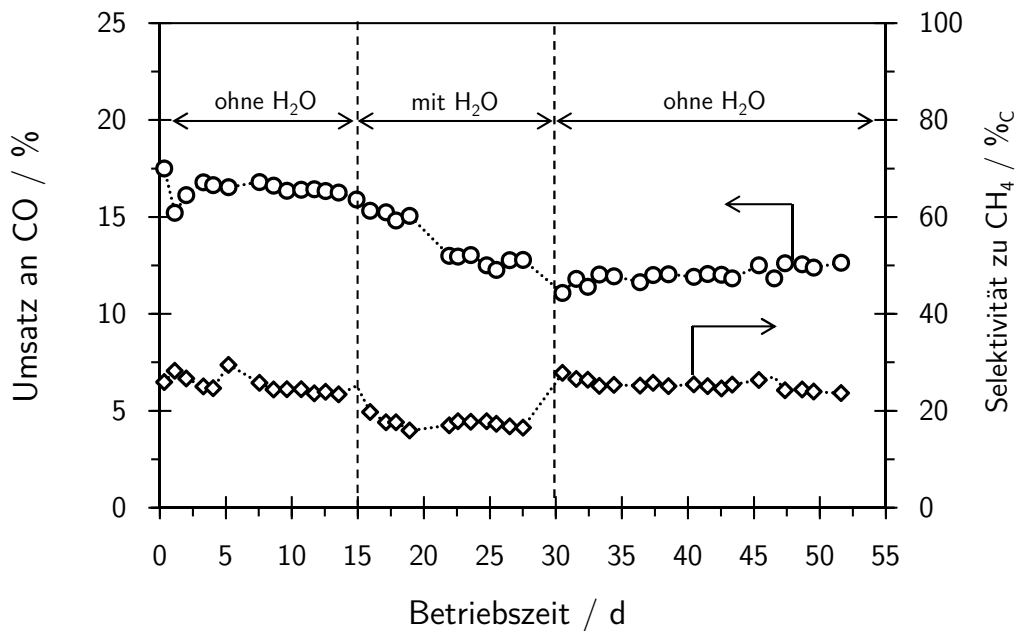


Abb. A.8: Umsatz an CO und Selektivität zu Methan in Abhängigkeit der Betriebszeit ($p_R = 25$ bar, $p_{H_2} = 12$ bar, $p_{CO} = 6$ bar, $p_{N_2} = 2$ bar, $p_{H_2O} = 5$ bar, $T_R = 212^\circ\text{C}$, $\tau^* = 1890 \text{ kg}_{\text{Kat}} \text{ s m}^{-3}$).

Um den Einfluss von bei der Synthese gebildetem Wasser auf Kobalt im industriellen Prozess (bei ca. 40 % Umsatz) experimentell zu simulieren, wurde ein konstanter Anteil von 20 Vol.-% H₂O eingestellt. In Abb. A.8 fällt durch die Zugabe von Wasser der Umsatz zunächst ab, stabilisiert sich jedoch nach einiger Zeit bei weiterer Wasserzugabe und erreicht wiederholt einen stationären Wert, welcher sich auch nach Beendigung der Wasserzugabe nicht ändert. Folglich führt die Zudosierung von H₂O im Synthesegas zu einer anfänglichen Desaktivierung des Katalysators. Die Ursache hierfür ist die partielle Oxidation sehr kleiner Kobaltkristallite ($d_P < 6 \text{ nm}$) zu Kobaltoxiden und -aluminaten bedingt durch Oberflächenkondensation [101, 110, 114]. Demnach ist die Desaktivierung des Katalysators proportional zum Wasserpartialdruck im Synthesegas. Dies erklärt auch bei weiterer Wasserzugabe das Erreichen eines stationären Aktivitätsniveaus, da Kobaltkristallite mit größeren Durchmessern nicht oxidiert werden. Ein weiteres Indiz für die Bildung von Kobaltoxiden und -aluminaten ist auch eine erhöhte CO₂-Selektivität. Diese ist im Experiment durch die Wasserzugabe von < 1% auf > 2% gestiegen, da es sich bei Kobaltoxiden und Kobaltaluminaten um WGS-aktive Spezies handelt. Bemühungen die oxidierten Phasen durch eine Behandlung in reinem Wasserstoff unter Reaktionsbedingungen zu aktivieren, schlugen fehl. Die durch Wasser erzeugte Desaktivierung ist irreversibel. Simultan wird durch das Zudosieren

von Wasser die Methanselektivität reduziert. Dieser Effekt wird in der Literatur auf das durch H_2O bedingte Herabsetzen der Dissoziationsbarriere für CO zurückgeführt. Damit liegt auf der Katalysatoroberfläche mehr aktivierter Kohlenstoff vor, was zu einer erhöhten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und einer verringerten Methanselektivität führt [103, 104]. Nach Beendigung der Wasserzugabe nimmt die Methanselektivität wieder zu. Dieser durch Wasser erzeugte positive Effekt ist somit reversibel.

A.2.2 Verdampfungsenthalpie von Kohlenwasserstoffen

Die Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H$ von n-Alkanen berechnet sich wie folgt:

$$\Delta_V H = T \Delta_V S^0 - R T \ln \frac{p_D}{p_0} \quad (\text{A.22})$$

Die Dampfdrücke p_D werden dabei über eine temperaturabhängige Korrelation nach *Chickos et al.* ermittelt (siehe Gl. (A.23)). Die Konstanten A, B, C und D finden sich in [174] und [175] in tabellarischer Form.

$$\ln \frac{p_D}{p_0} = \frac{A}{T^3} + \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} + D \quad (\text{A.23})$$

Die Standardentropie der Verdampfung $\Delta_V S^0$ berechnet sich nach:

$$\Delta_V S^0 = \frac{\Delta_V H^0}{T_{siede}^0} \quad (\text{A.24})$$

Die Standardenthalpie der Verdampfung von n-Alkanen wurde durch *Chickos et al.* experimentell bestimmt und ist aus [174] und [175] entnommen worden. Die Siedetemperatur T_{siede}^0 wurde über eine Korrelation für n-Alkane in Abhängigkeit der Anzahl an Methylengruppen ($n - 2$) wie folgt bestimmt:

$$T_{siede}^0 = T_{siede}(\infty) \left(1 - \frac{1}{a_{siede} \cdot (n - 2) + b_{siede}} \right) \quad (\text{A.25})$$

Dabei ist $T_{siede}(\infty) = 1217 \text{ K}$ die Siedetemperatur für $n \rightarrow \infty$ in Kelvin. Die Konstanten $a_{siede} = 0,04694$ und $b_{siede} = 1,1984$ sind Fitparameter und n entspricht der Anzahl an C-Atomen.

Setzt man nun Gl. (A.25), Gl. (A.24) und Gl. (A.23) in Gl. (A.22) ein, erhält man beispielsweise für eine Temperatur von 230°C den in Abb. A.9 dargestellten Verlauf der Verdampfungsenthalpie

$\Delta_V H_{230^\circ\text{C}}$ in Abhängigkeit der mittleren C-Zahl flüssiger Kohlenwasserstoffe. Wie zu erwarten, nimmt $\Delta_V H_{230^\circ\text{C}}$ mit der mittleren C-Zahl zu, da mit zunehmender Molekülgröße mehr Energie für den Phasenübergang von flüssig nach gasförmig aufgewendet werden muss. Des Weiteren verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von der C-Zahl die Sensibilität des mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Porensystems. Bereits geringe Temperaturschwankungen können zu einer Veränderung der mittleren C-Zahl der Flüssigphase führen, was eine Veränderung des Dampfdrucks zur Folge hat. Bedingt durch eine Dampfdruckerhöhung bzw. -erniedrigung verändert sich dementsprechend der stationäre Porenfüllgrad des Katalysatorpartikels nach der BET-Theorie (siehe Kapitel 5.4.1.3). Durch eine Variation des Porenfüllgrads wird wiederum die Diffusion im Partikel und damit die effektive Reaktionskinetik beeinflusst. Somit kann gesagt werden, dass durch das Wechselwirken bzw. die Abhängigkeit mehrerer Mechanismen voneinander ein hoch komplexes und sensibles System vorliegt.

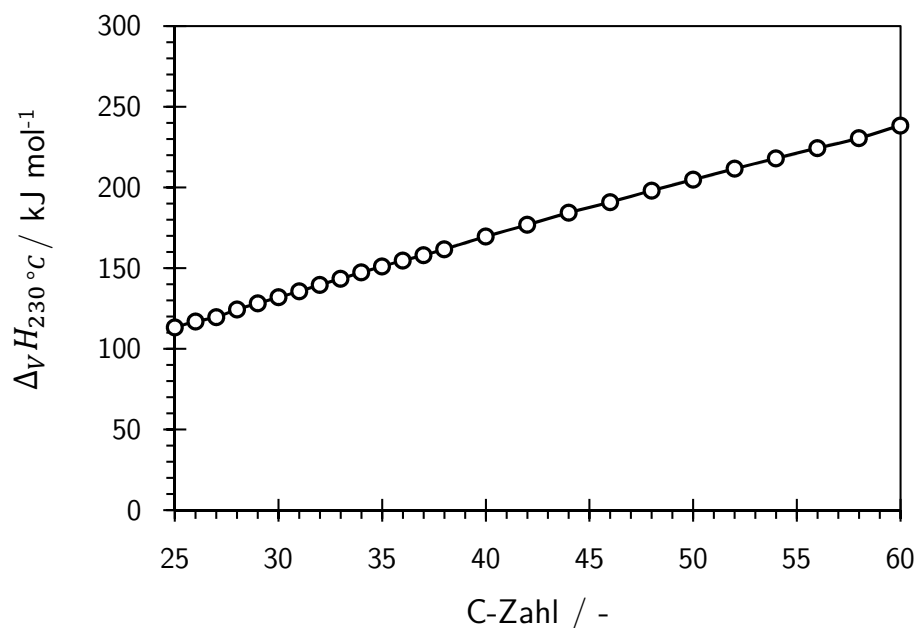


Abb. A.9: Verdampfungsenthalpie bei einer Temperatur von 230 °C in Abhängigkeit der mittleren C-Zahl flüssiger Reaktionsprodukte.

A.2.3 Ergänzungen zur intrinsischen Reaktionskinetik bei Verwendung von konventionellem Synthesegas

Die Modellierung der intrinsischen Reaktionskinetik erfolgte auf der Basis von Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen und unter getrennter Betrachtung der Methanisierung und der Fischer-Tropsch-Produktbildung (C_{2+}). Hierfür haben sich als besonders geeignet Ansätze vom Typ Yates und Satterfield erwiesen. Dieser Ansatz wird in der Literatur oft verwendet, um die Reaktion unter technischen Synthesebedingungen zu beschreiben [148]. Allerdings soll im Rahmen der Arbeit die durch Porendiffusion bedingte Konzentrationsverarmung im technischen Partikel experimentell simuliert werden. Dies geschieht über eine breite Partialdruckvariation an H_2 und CO. Auf-

grund dieser detaillierten reaktionskinetischen Untersuchung müssen auch Bereiche ausserhalb der technischen Synthesebedingungen betrachtet werden. Folglich ist denkbar, dass hinsichtlich dieser Bereiche große Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und dem Modell vom Typ Yates und Satterfield auftreten. Daher wurde zusätzlich eine Modellierung mit einem Potenzansatz und dem Ansatz nach Rautavuoma und Van der Baan durchgeführt. Die CO-Verbrauchsrate wird auch hier als Summe der Methanisierungsrate und der C_{2+} -Rate betrachtet. Die Reaktionsraten sind alle auf die Masse an Kobalt dargestellt. Für eine Umrechnung auf die Katalysatormasse müssen die Reaktionsraten mit dem Massenanteil an Kobalt (0,1) multipliziert werden. Nachfolgend werden die genannten Modelle vorgestellt.

A.2.3.1 Potenzansatz

Die formalkinetische Auswertung erfolgte wie unter Kapitel 4.6.1 beschrieben. Durch graphische Auftragung von $\ln(x_i/\tau^*)$ gegenüber $\ln c_{A \text{ bzw. } B}$ lassen sich die Ordnungen bezüglich H_2 und CO aus der Steigung bestimmen. Exemplarisch ist die graphische Bestimmung der Reaktionsordnungen für den Ansatz bezüglich Kohlenmonoxid in Abb. A.10 und in Abb. A.11 dargestellt. Nachfolgend können die temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der reziproken Temperatur aufgetragen werden (siehe Abb. A.12). Aus dem Arrhenius-Diagramm können nun aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor bestimmt werden. Die dadurch erhaltenen kinetischen Parameter sind für die Gesamtheit aller Ansätze in Tab. A.5 aufgeführt.

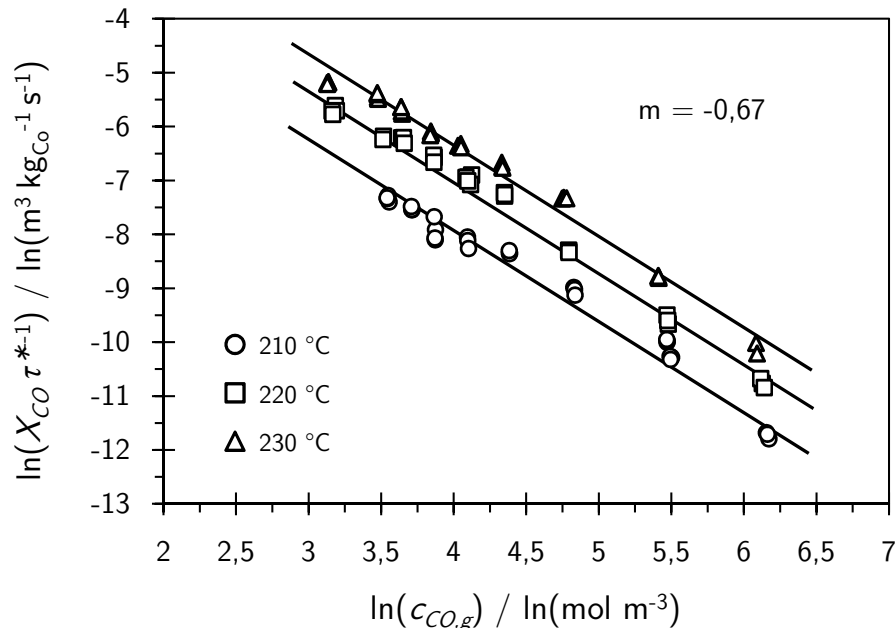


Abb. A.10: Doppeltlogarithmische Auftragung des Quotienten aus Kohlenmonoxidumsatz und modifizierter Verweilzeit gegenüber der Eingangskonzentration an Kohlenmonoxid (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

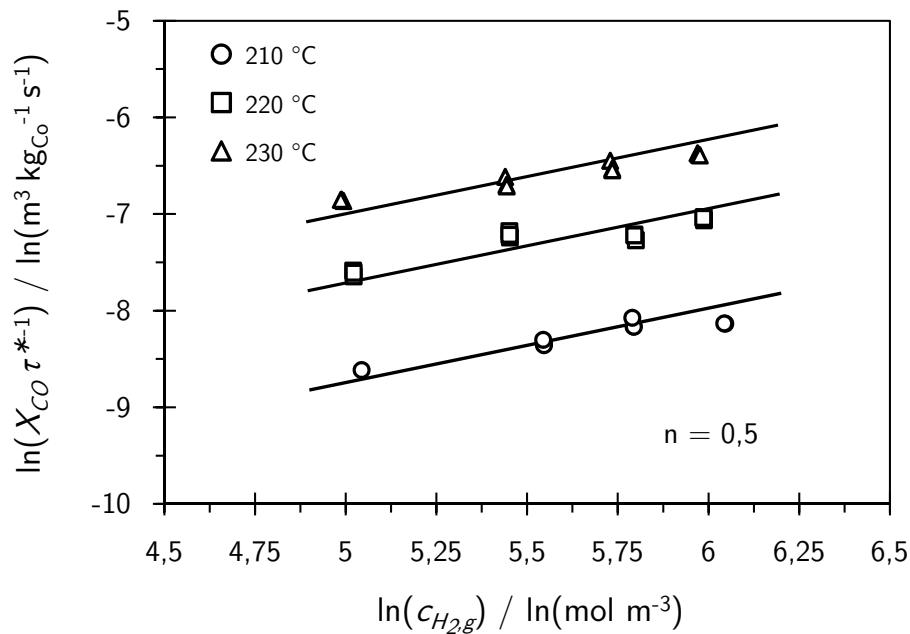


Abb. A.11: Doppeltlogarithmische Auftragung des Quotienten aus Kohlenmonoxidumsatz und modifizierter Verweilzeit gegenüber der Eingangskonzentration an Wasserstoff (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.19).

Bei der Ermittlung der Reaktionsordnungen fällt auf, dass bezüglich der Kohlenmonoxidkonzentration negative Werte und bezüglich der Wasserstoffkonzentration positive Werte bestimmt wurden. Dies resultiert aus der stärkeren Affinität der katalytisch aktiven Kobaltkristallite zu Kohlenmonoxid, das verstärkt auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und dort die aktiven Zentren für Wasserstoff blockiert, was folglich einen Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Ferner sind die experimentell bestimmten Ordnungen mit den aus der Literatur bekannten Werten gut vergleichbar [140, 141].

Tab. A.5: Zusammenfassung der kinetischen Parameter der Potenzansätze.

Ansatz	$k_{i,0}$	E_A	m	n
		kJ mol^{-1}		
CO	$2,23 \times 10^{15} \text{ mol}^{1,17} \text{ m}^{-0,51} \text{ kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	157	-0,67	0,5
CH ₄	$9,19 \times 10^{16} \text{ mol}^{1,09} \text{ m}^{-0,27} \text{ kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	184	-1,24	1,15
C ₂₊	$1,22 \times 10^{15} \text{ mol}^{1,13} \text{ m}^{-0,39} \text{ kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	165	-0,5	0,37

In Abb. A.13 ist die experimentell bestimmte integrale Reaktionsrate sowie der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit (Potenzansatz) bezüglich der Umsetzung an CO in Abhängigkeit der Konzentration an Kohlenmonoxid für 3 verschiedene Temperaturen dargestellt. Im untersuchten Konzentrationsbereich steigt die Verbrauchsrate an CO mit abnehmender Konzentration und steigender Temperatur deutlich an. Ein Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich CO ist auch bei sehr kleinen Konzentrationen ($c_{\text{CO},g} < 10 \text{ mol m}^{-3}$) nicht zu beobachten.

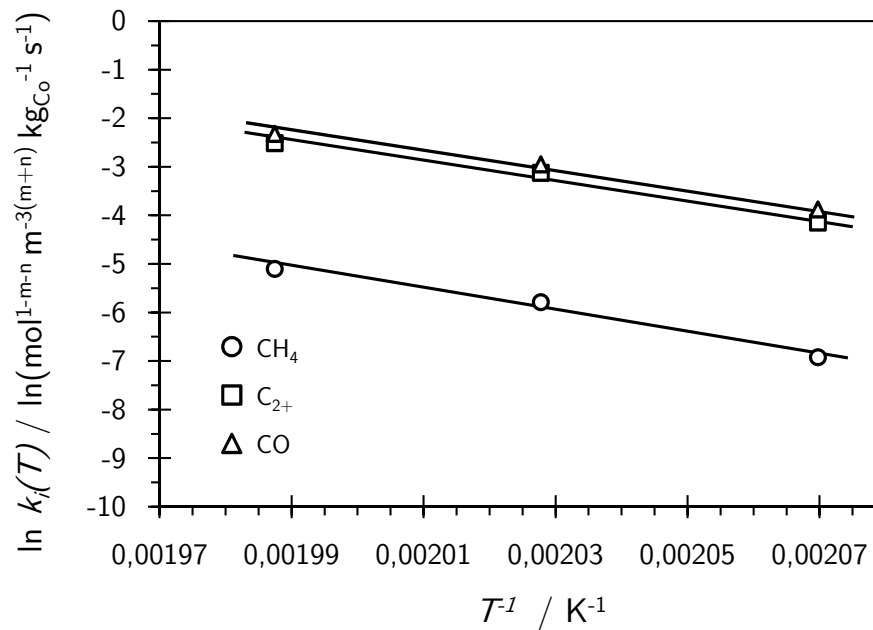


Abb. A.12: Auftragung des Logarithmus der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Potenzansätze gegenüber der reziproken Temperatur.

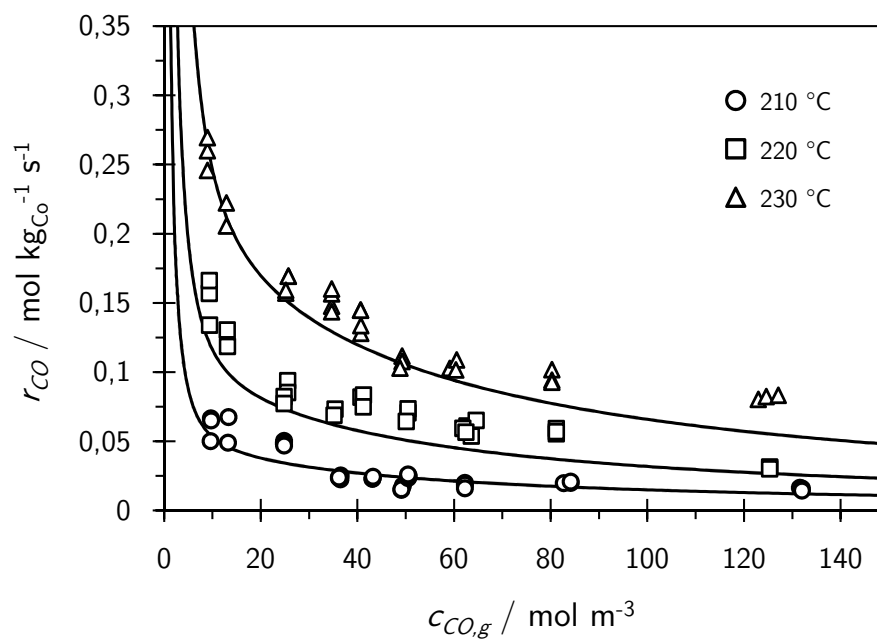


Abb. A.13: Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung an CO als Funktion der Eingangskonzentration an CO für 3 verschiedene Temperaturen (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Im Paritätsdiagramm (siehe Abb. A.14) ist die experimentell bestimmte Reaktionsrate gegenüber der modellierten Reaktionsrate aufgetragen, um die Güte der gewählten Ansätze beurteilen zu können. Bezüglich der Methanisierung und der Umsetzung von Kohlenmonoxid stimmen die gemessenen und modellierten Reaktionsraten miteinander gut überein. Dies resultiert aus einem stetigen Anstieg beider Reaktionsraten in Folge einer sukzessiven Reduktion der CO-Konzentration im Synthesegas. Im Falle der Fischer-Tropsch-Rate $r_{C_{2+}}$ tritt in Abb. A.14 bei sehr kleinen CO-Konzentration ($c_{CO} < 25 \text{ mol m}^{-3}$) zwischen den experimentell bestimmten Werten und den berechneten Werten eine große Abweichung auf ($\gg 20\%$). Die Ursache dafür liegt in einem Rückgang der Reaktionsrate der Fischer-Tropsch-Produkte mit abnehmender Konzentration an Kohlenmonoxid (siehe Abb. 5.10), was die Vermutung bestätigt, dass die Fischer-Tropsch-Reaktion nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft.

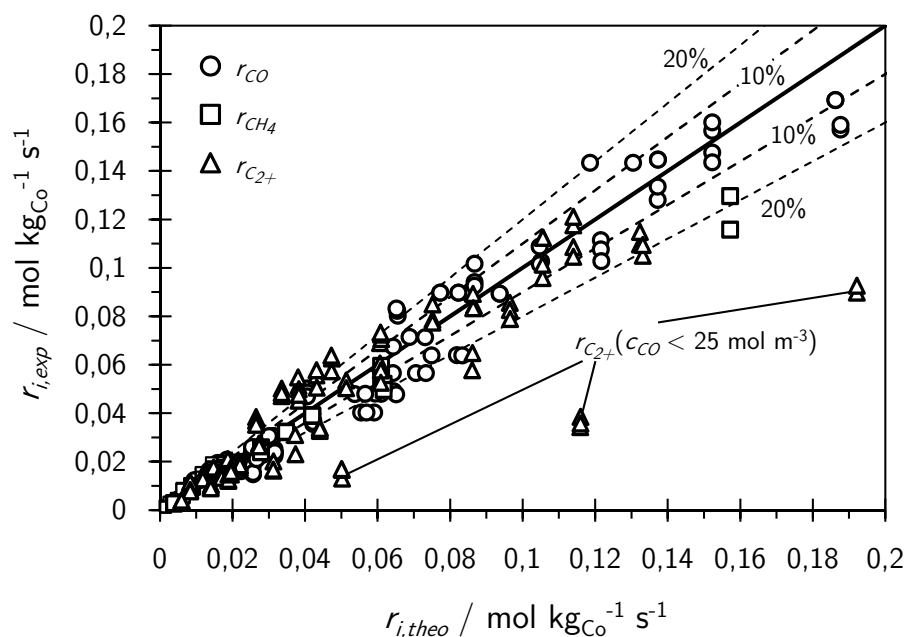


Abb. A.14: Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte der formalkinetischen Potenzansätze (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Aufgrund der Tatsache, dass es im Katalysatorpartikel bei starker Stofftransportlimitierung (Porennutzungsgrad $\eta < 0,5$) es zu einem Vollumsatz an Kohlenmonoxid kommen kann und somit die Verbrauchsrate an CO formal 0 ist, ist ein Potenzansatz aus physikalischer Sicht nicht zu verwenden, da hier die Reaktionsrate für $c_{CO} \rightarrow 0$ gegen ∞ strebt.

A.2.3.2 Reaktionsratenansatz nach Rautavuoma und Van der Baan

Eine Erläuterung zu den Randbedingungen die dem Reaktionsratenansatz nach Rautavuoma und Van der Baan unterstellt wurden, ist in Kapitel 2.5 aufgeführt. Die Bestimmung der kinetischen Parameter erfolgte, wie in Kapitel 4.6.2 gezeigt, mittels linearer Regression analog zur Auswertung bei Verwendung von Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen. Die für den Ansatz Rautavuoma und Van der Baan ermittelten kinetischen Konstanten sind in Tab. A.6 zusammengefasst.

Tab. A.6: Reaktionskinetische Parameter für den Ansatz nach *Rautavuoma* und *Van der Baan*.

Ansatz	$k_{i,0}$	$K_{i,0}$	E_A	Q_0
	$\text{m}^{4,5} \text{mol}^{-0,5} \text{kg}_{\text{CO}}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{m}^{1,5} \text{mol}^{-0,5}$	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
CH_4	$9,46 \times 10^4$	$1,17 \times 10^{-4}$	70	-37
C_{2+}	$5,42 \times 10^9$	$1,79 \times 10^{-2}$	122	-11

Der Verlauf der modellierten Reaktionsrate von Methan und Fischer-Tropsch-Produkten sowie die entsprechenden experimentell bestimmten integralen Reaktionsraten sind in den Abbildungen A.15 und A.16 dargestellt.

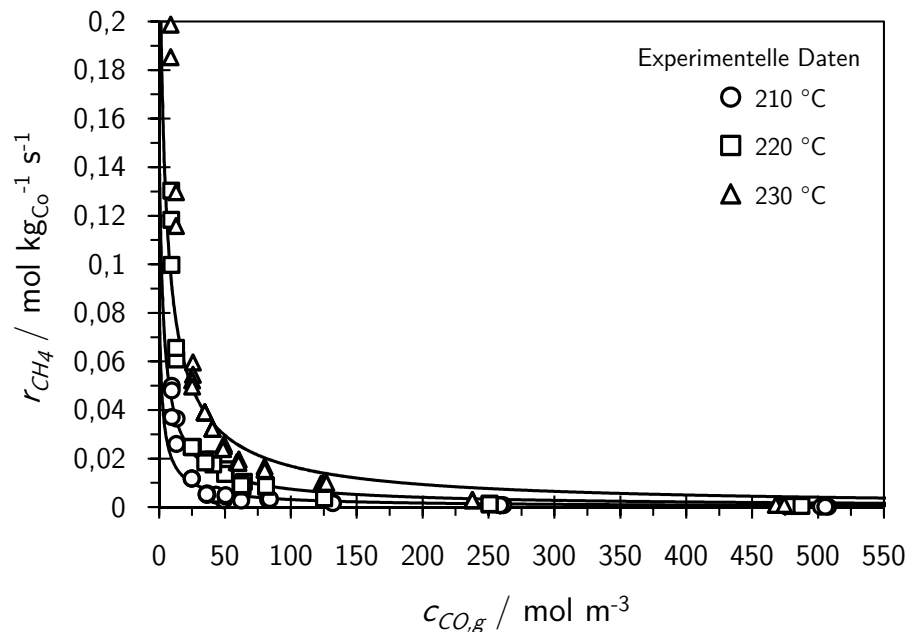


Abb. A.15: Experimentelle Daten und modellierte Methanbildungsrate nach *Rautavuoma* und *Van der Baan* in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an CO für verschiedene Temperaturen (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

Die Abweichung der experimentell bestimmten integralen Raten von den berechneten Reaktionsraten nach *Rautavuoma* und *Van der Baan* ist in Abb. A.17 aufgeführt. In diesem Paritätsdiagramm wird ersichtlich, dass der Ansatz nach *Rautavuoma* und *Van der Baan* die experimentellen Werte nicht hinreichend genau abbildet. Insbesondere bei kleinen CO-Konzentration treten große Abweichungen für den Ansatz der C_{2+} -Rate sowie den der Methanisierung auf. In Folge dessen wurde dieser Ansatz nicht für eine Beschreibung der intrinsischen Reaktionskinetik verwendet.

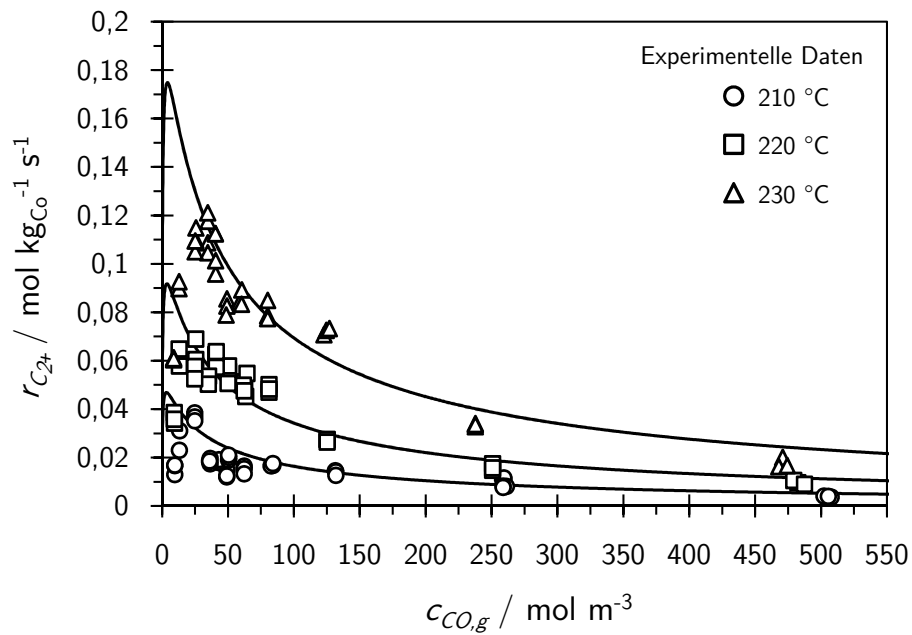


Abb. A.16: Experimentelle Daten und modellierte Fischer-Tropsch-Rate nach *Rautavuoma* und *Van der Baan* in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an CO für verschiedene Temperaturen (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

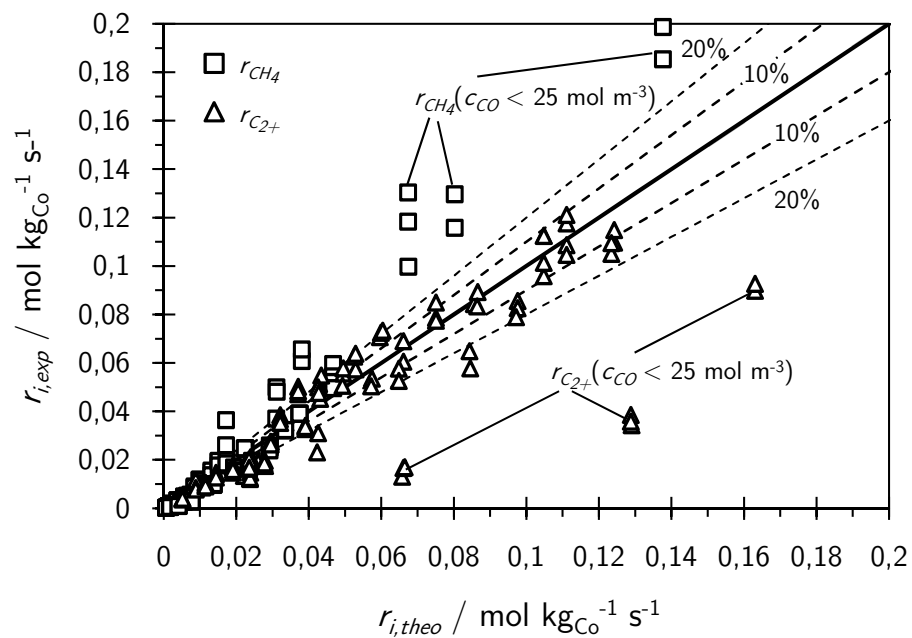


Abb. A.17: Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte der Ansätze nach *Rautavuoma* und *Van der Baan* (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.10).

A.2.4 Ergänzungen zur intrinsischen Reaktionskinetik bei Verwendung von CO- und CO₂-haltigem Synthesegas

Die graphische Bestimmung der kinetischen Parameter bezüglich dem Reaktionsratenansatz vom Typ Langmuir-Hinshelwood der Umsetzung an Kohlendioxid sei im Folgenden dargestellt. Die Ermittlung der Reaktionsordnungen sowie des Häufigkeitsfaktors k_{0,CO_2} und der Aktivierungsenergie E_{A,CO_2} erfolgte über eine Partialdruckvariation an H₂ und CO₂ bei Verwendung von CO-freiem Synthesegas und verschiedenen Temperaturen. Durch graphische Auftragung von $\ln(\chi_{CO_2}/\tau^*)$ gegenüber $\ln c_{CO_2,g}$ und $\ln c_{H_2,g}$ lassen sich die Ordnungen bezüglich CO₂ und H₂ aus der Steigung bestimmen (siehe Abb. A.19 und Abb. A.18).

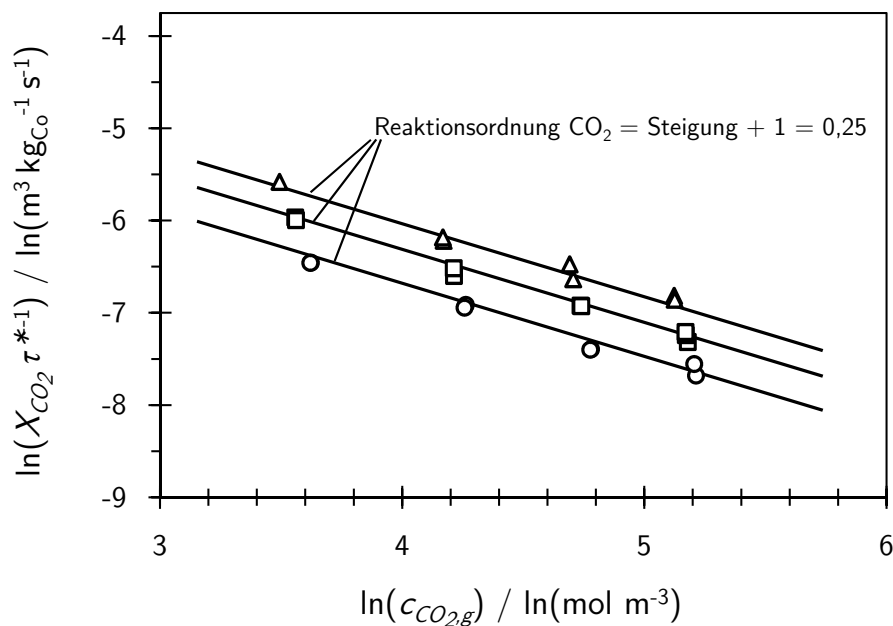


Abb. A.18: Doppeltlogarithmische Auftragung des Quotienten aus Kohlendioxidumsatz und modifizierter Verweilzeit gegenüber der Synthesegaskonzentration an Wasserstoff ($p_{ges} = 25 \text{ bar}$, $p_{H_2+N_2} = 20 \text{ bar}$, $p_{CO_2} = 5 \text{ bar}$, $T = 210 - 230^\circ\text{C}$, $\tau^* = 184 - 355 \text{ kg}_{CO} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO_2} < 20\%$, $d_p < 150 \mu\text{m}$).

Durch Auftragung des Logarithmus der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegenüber der reziproken Temperatur können aus dem Ordinatenabschnitt der Häufigkeitsfaktor k_{0,CO_2} und aus der Steigung die Aktivierungsenergie E_{A,CO_2} bestimmt werden (siehe Abb. A.20).

In Abb. A.21 wurden die kinetischen Parameter des Adsorptionsterms (K_{0,CO_2} und Q_{0,CO_2}) über die linearisierte Form der Gleichung (5.9) bestimmt. Eine ausführliche Erläuterung der Methodik findet sich unter Kapitel 4.6.2.

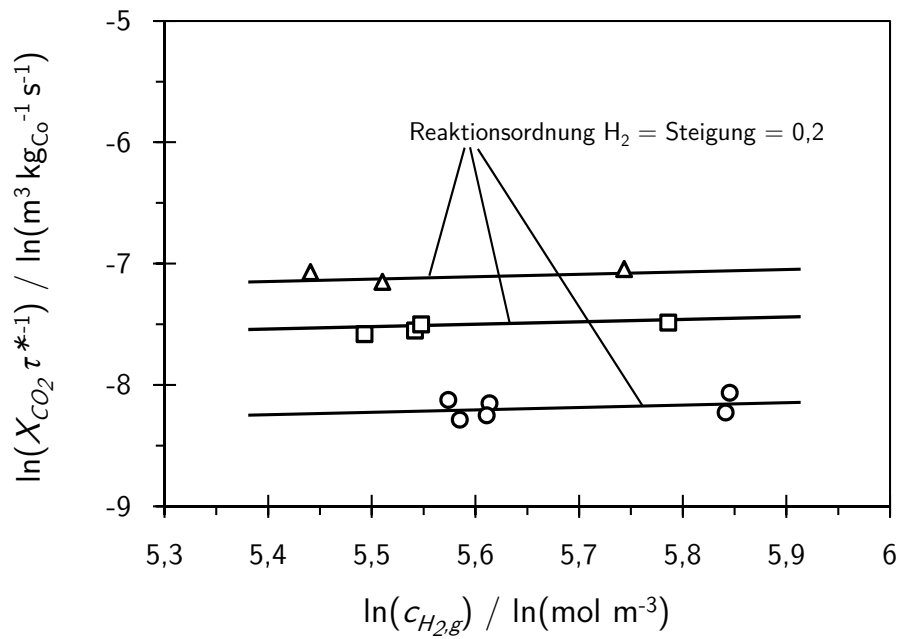


Abb. A.19: Doppeltlogarithmische Auftragung des Quotienten aus Kohlendioxidumsatz und modifizierter Verweilzeit gegenüber der Synthesegaskonzentration an Kohlendioxid (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.22).

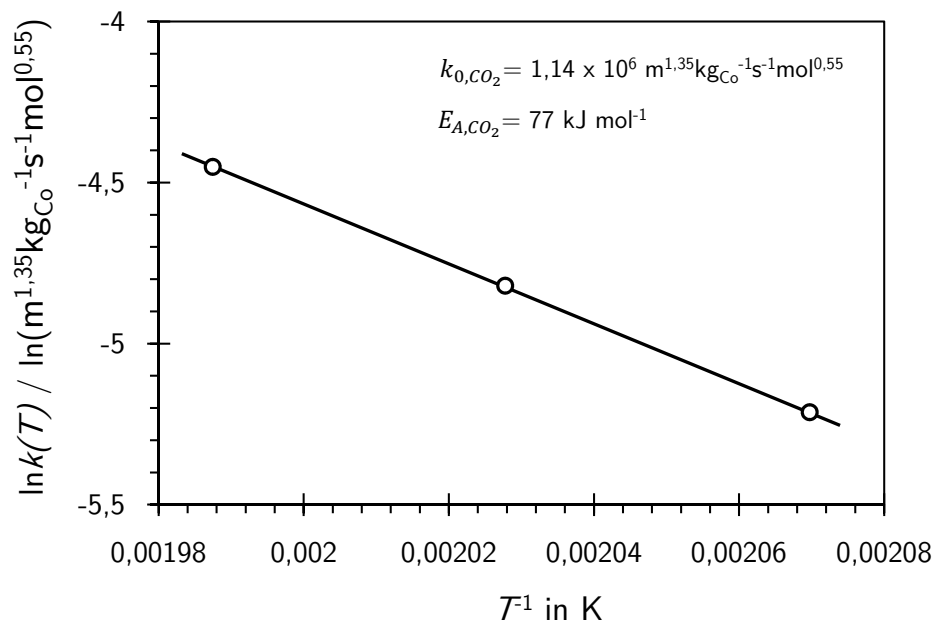


Abb. A.20: Arrhenius-Diagramm zur Ermittlung des Häufigkeitsfaktors k_{0,CO_2} und der Aktivierungsenergie E_{A,CO_2} (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.22).

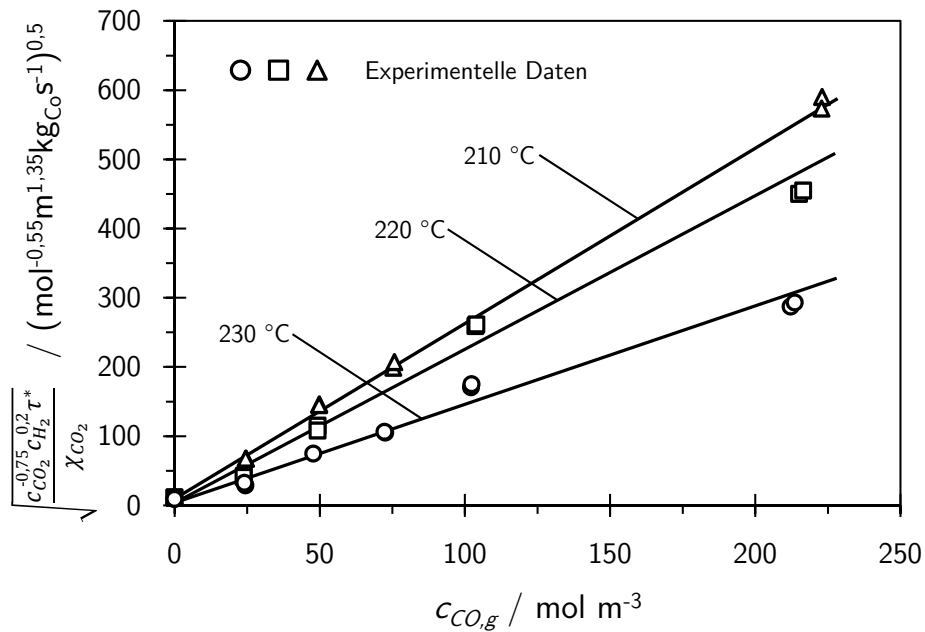


Abb. A.21: Auftragung des linearisierten Ansatzes vom Typ Langmuir-Hinshelwood der CO_2 -Umsetzung über der Konzentration von Kohlenmonoxid ($p_{ges} = 25$ bar, $p_{CO+N_2} = 15$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $T = 210 - 230$ °C, $\tau^* = 184 - 355$ kg_{CO} s m⁻³, $\chi_{CO_2} < 20$ %, $d_p < 150$ μm).

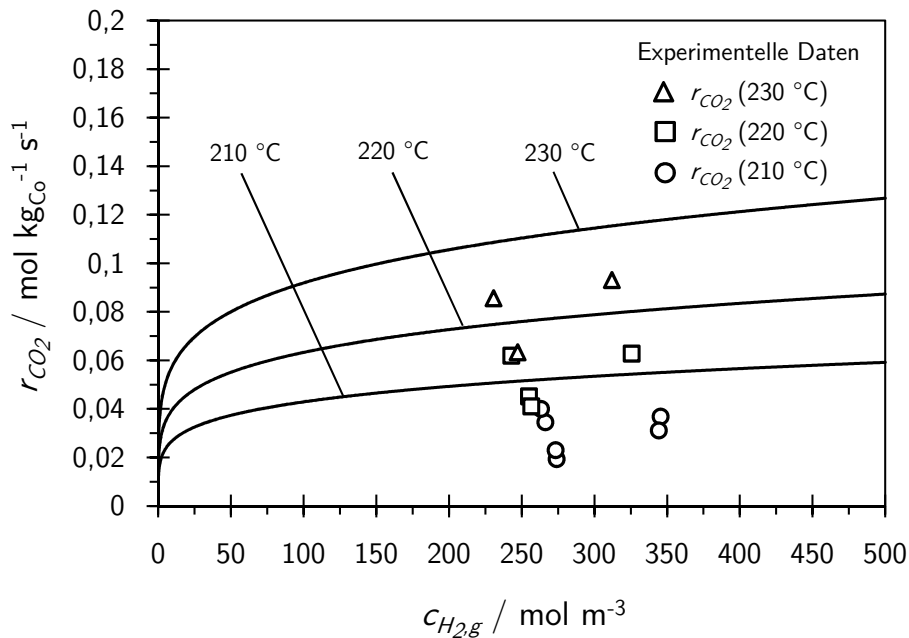


Abb. A.22: Reaktionsrate der Kohlendioxid-Umsetzung in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Wasserstoff ($p_{ges} = 25$ bar, $p_{H_2+N_2} = 20$ bar, $p_{CO_2} = 5$ bar, $T = 210 - 230$ °C, $\tau^* = 60 - 690$ kg_{CO} s m⁻³, $\chi_{CO_2} < 20$ %, $d_p < 150$ μm).

Als Ergänzung zu Kapitel 5.2.1 ist in Abb. A.22 die Reaktionsrate der Umsetzung an CO_2 in Abhängigkeit der Eingangskonzentration an Wasserstoff dargestellt um die relativ schwache Abhängigkeit der Reaktionsrate von den Synthesegaskonzentrationen an CO_2 und H_2 zu verdeutlichen. Im Gegensatz zur Darstellung der Reaktionsrate in Abhängigkeit der CO_2 -Konzentration (siehe Abb. 5.22) zeigt sich hier ein deutlicher Versatz zwischen den experimentell bestimmten Werten und dem Modell. Eine bessere Übereinstimmung wäre durch die Wahl geeigneterer kinetischer Parameter (k_{0,CO_2} , E_{A,CO_2} , Reaktionsordnung CO_2 , Reaktionsordnung H_2) zu erreichen. Allerdings wurden die jeweiligen Parameter direkt aus den Messungen bestimmt und daher beibehalten.

A.2.5 Ergänzungen zur Modellierung der effektiven Reaktionskinetik

Neben der numerischen Beschreibung des Porendiffusionseinflusses auf die chemische Reaktion der Fischer-Tropsch-Synthese wurde sowohl mit einem klassischen Thiele-Modul für eine Reaktion erster Ordnung als auch mit einem generalisierten Thiele-Modul versucht die gemessenen Porennutzungsgrade abzubilden. Die Verbrauchsrate an Kohlenmonoxid berechnet sich auch hier aus der Summe der Reaktionsraten bezüglich Methan und Fischer-Tropsch-Produkten. Beide Thiele-Modul-Ansätze unterstellen eine Konzentration der reaktionslimitierenden Komponente (CO) von Null im Zentrum des Partikels. Des Weiteren wird die Diffusion von Wasserstoff nicht berücksichtigt und somit dessen Konzentration im Partikel als konstant angenommen. Der effektive Diffusionskoeffizient berechnet sich nach Gl. (5.18) und berücksichtigt daher ebenfalls den zunehmenden Einfluss der Gasphase mit der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Diffusion.

Beschreibung des inneren Stofftransports über ein Thiele-Modul pseudo-1. Ordnung

Für die Verbrauchsrate an CO vereinfacht sich der Geschwindigkeitsansatz nach Langmuir-Hinshelwood zu einem Ansatz pseudo-1. Ordnung:

$$r_{\text{CO}} = k_{\text{CO},\text{ges}} \cdot c_{\text{CO},g} \quad (\text{A.26})$$

mit

$$k_{\text{CO},\text{ges}} = \frac{k_{\text{CH}_4} c_{\text{H}_2,g}^{1,75}}{(1 + K_{\text{CH}_4} c_{\text{CO},g})^{2,23}} + \frac{k_{\text{C}_2+} c_{\text{H}_2,g}}{(1 + K_{\text{C}_2+} c_{\text{CO},g})^2} \quad (\text{A.27})$$

Das Thiele-Modul für eine Reaktion 1. Ordnung hinsichtlich der limitierenden Komponente CO berechnet sich wie folgt:

$$\phi_1 = \frac{V_P}{A_{p,ext}} \sqrt{\frac{k_{CO,ges} \rho_{schein}}{D_{eff,CO,fl} \frac{RT}{H_{CO,c}}}} \quad (A.28)$$

Der Porennutzungsgrad berechnet sich wie unter Kapitel 5.3 beschrieben nach Gleichung (2.13).

Beschreibung des inneren Stofftransports über ein generalisiertes Thiele-Modul

Die Herleitung des generalisierten Thiele-Moduls erfolgt aus der Massenbilanz über eine infinitesimal dünne unendlich lange Platte (siehe Gl. (A.29)) und anschließender Übertragung auf eine Kugelgeometrie nach *Bischoff* und *Froment*. Dabei wird angenommen, dass eine starke Stofftransportlimitierung vorliegt ($\phi \gg 1$, ∞ -lange Poren, $c_{CO,s}(x=0) = 0$), ein symmetrisches Konzentrationsprofil im Partikel vorliegt und eine konstante Wasserstoffkonzentration herrscht.

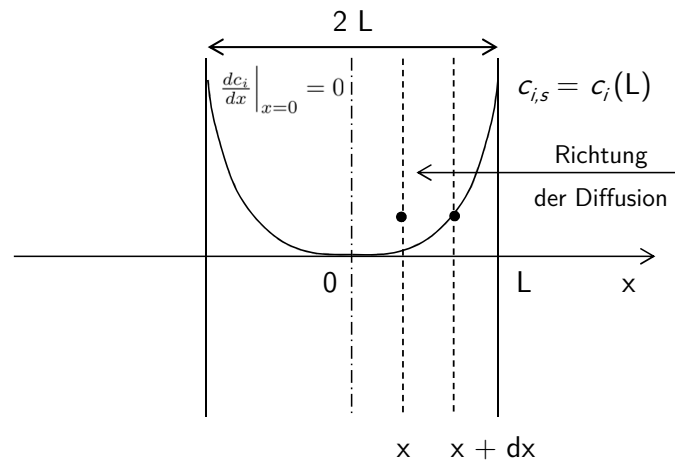


Abb. A.23: Schematische Darstellung der Diffusion einer Eduktspezies i über eine infinitesimal dünne unendlich lange Platte.

Die Stoffbilanz der Synthesegaskomponente CO um eine ebene Platte ist wie folgt definiert:

$$A \cdot D_{eff,CO,fl} \frac{dc_{CO}}{dx} \Big|_{x+dx} - A \cdot \frac{dc_{CO}}{dx} \Big|_x = A \cdot dx \cdot r_{CO} \quad (A.29)$$

$$D_{eff,CO,fl} \cdot \frac{d^2 c_{CO}}{dx^2} = r_{CO} \quad (A.30)$$

Substituiert man

$$\frac{dc_{CO}}{dx} = q_{CO} \quad (A.31)$$

folgt daraus

$$\frac{d^2 c_{CO}}{dx^2} = \frac{d}{dx} \cdot \frac{dc_{CO}}{dx} = \frac{d}{dx} \cdot q_{CO} = \frac{1}{2} \frac{d}{dc_{CO}} (q_{CO}^2) \quad (A.32)$$

Eingesetzt in Gl. (A.30) ergibt sich:

$$\frac{1}{2} D_{eff,CO,fl} \cdot \frac{d}{dc_{CO}} (q_{CO}^2) = r_{CO} \quad (A.33)$$

Es folgt

$$\int_0^{q_{CO,s}} d(q_{CO}^2) = \frac{2}{D_{eff,CO,fl}} \cdot \int_0^{c_{CO,s}} r_{CO} dc_{CO} \quad (A.34)$$

und

$$q_{CO,s} = \sqrt{\frac{2}{D_{eff,CO,fl}}} \cdot \left[\int_0^{c_{CO,s}} r_{CO} dc_{CO} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (A.35)$$

Der Porennutzungsgrad ergibt sich demnach zu:

$$\eta = \frac{D_{eff,CO,fl} \left. \frac{dc_{CO}}{dx} \right|_{x=L} \cdot A}{A \cdot L \cdot r_{CO}} = \frac{\sqrt{2} D_{eff,CO,fl}}{L r_{CO}} \left(\int_0^{c_{CO,s}} r_{CO} dc_{CO} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A.36)$$

Aus der Annahme einer starken Porendiffusionshemmung kann das generalisierte Thiele-Modul durch folgende Näherung beschrieben werden:

$$\phi^* \approx \frac{1}{\eta} = \frac{\frac{V_p}{A_{p,ext}} r_{CO}}{\sqrt{2 D_{eff,CO,fl}}} \left(\int_0^{c_{CO,s}} r_{CO} dc_{CO} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (A.37)$$

Da die Verbrauchsrate der limitierenden Komponente CO sich aus der Summe der Methanisierungsrate und der Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten zusammensetzt muss das Integral auch für die jeweiligen Langmuir-Hinshelwood-Ansätze gelöst werden. Für den Ansatz der Methanisierung folgt für das Integral aus Gleichung (A.37):

$$\int_0^{c_{CO,g}} r_{CH_4} dc_{CO} = k_{CH_4} c_{H_2,g}^{1,75} \int_0^{c_{CO,g}} \frac{c_{CO}}{(1 + K_{CH_4} c_{CO})^{2,23}} dc_{CO} \quad (A.38)$$

Die Lösung des Integrals erfolgt durch Substitution von

$$1 + K_{CH_4} c_{CO,g} = Y \quad (A.39)$$

und anschließender einfacher Integration:

$$\int_0^{c_{CO,g}} r_{CH_4} dc_{CO} = \frac{k_{CH_4}}{K_{CH_4}^2} c_{H_2,g}^{1,75} (0,813Y^{-1,23} - 4,348Y^{-0,23} + 3,535) \quad (A.40)$$

In analoger Weise führt man die Integration für die Bildungsrate an Fischer-Tropsch-Produkten durch. In analoger Weise wird auch hier der Hemmterm substituiert.

$$1 + K_{C_{2+}} c_{CO,g} = Z \quad (A.41)$$

Damit ergibt sich für das Integral folgender Ausdruck:

$$\int_0^{c_{CO,g}} r_{C_{2+}} dc_{CO} = \frac{k_{C_{2+}}}{K_{C_{2+}}^2} c_{H_2,g} Z^{-1} (Z \ln Z - Z + 1) \quad (A.42)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (A.40) und (A.42) in (A.37) berechnet sich das generalisierte Thiele-Modul ϕ^* zu:

$$\phi^* = \phi_1 \cdot \frac{\sqrt{\frac{k_{CH_4} c_{H_2,g}^{0,75}}{Y^{2,23}} + \frac{k_{C_2+}}{Z^2} \cdot c_{CO,g}}}{\sqrt{2} \sqrt{\frac{k_{CH_4} c_{H_2,g}^{0,75}}{K_{CH_4}^2} a^* + \frac{k_{C_2+}}{K_{C_2+}^2} b^*}} \quad (A.43)$$

mit

$$a^* = 0,813Y^{-1,23} - 4,348Y^{-0,23} + 3,535 \quad (A.44)$$

$$b^* = Z^{-1}(Z \ln Z - Z + 1) \quad (A.45)$$

Die Porennutzungsgrade η_1 und η^* berechnen sich durch Einsetzen der jeweiligen Thiele-Moduli ϕ_1 und ϕ^* in Gl. (2.26). In Abb. A.24 ist der Porennutzungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

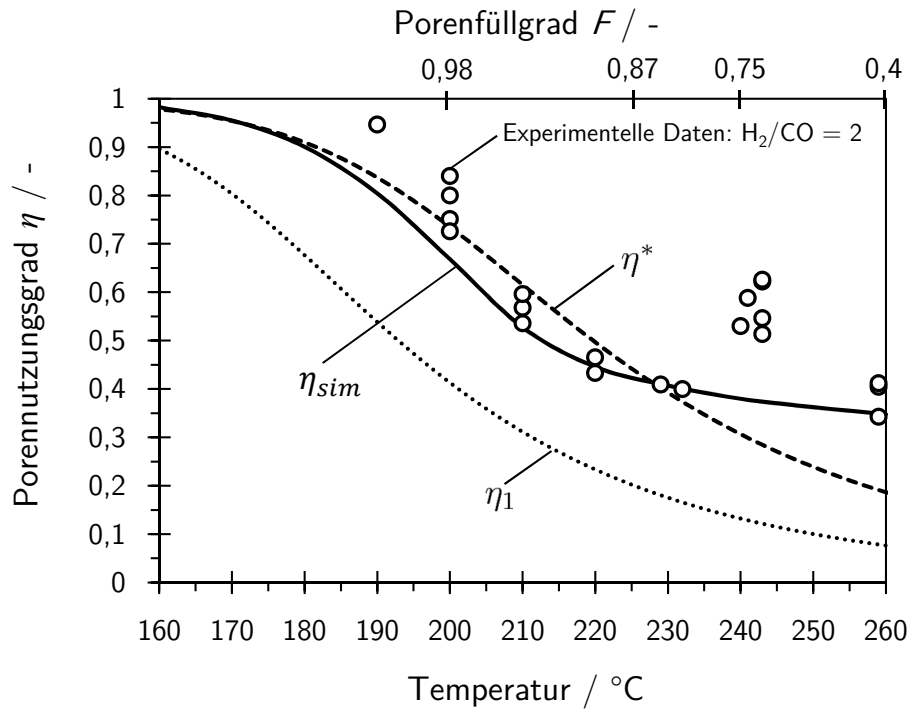


Abb. A.24: Porennutzungsgrade η in Abhängigkeit der Temperatur für ein H_2 -zu- CO -Verhältnis von 2. Hinweis: η_1 wurde über ein Thiele-Modul pseudo-1. Ordnung (siehe Gl. (A.28)) bestimmt, η^* berechnet sich über ein generalisiertes Thiele-Modul (siehe Gl. (A.43)) und η_{sim} wurde durch das Rechenmodell in Kapitel 5.4 ermittelt. Die effektiven Diffusionskoeffizienten wurden dabei nach *Wakao* und *Smith* (siehe Gl. (5.18)) berechnet. Bei der Berechnung von η_1 und η^* wurde ein Porenfüllgrad F von 1 angenommen.

Anhand der gemessenen Nutzungsgrade bei einem H_2 -zu-CO-Verhältnis von 2 lässt sich deutlich erkennen, dass das Modell pseudo-1. Ordnung η_1 im Vergleich zum komplexen Rechenmodell η_{sim} aus Kapitel 5.4 die experimentell ermittelten Porennutzungsgrade stark unterschätzt. Im Gegensatz dazu bildet das auf Basis des generalisierten Thiele-Modul berechnete Modell η^* die Messwerte insbesondere im Temperaturbereich bis 230°C sehr gut ab. Eine Beschreibung der effektiven Kinetik bis zu einer Temperatur von 230°C ist über das Modell η^* somit gut möglich. Bei höheren Temperaturen nimmt jedoch auch hier die Abweichung von den Messwerten zu. Eine exakte Beschreibung der porediffusionsgehemmten Kinetik ist über den gesamten Temperaturbereich nur über eine komplexe numerische Berechnung zu realisieren.

Wie bereits in der Unterschrift von Abb. A.24 erwähnt (siehe oben), wurde bei den Modellen η_1 und η^* für die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten von CO nach Gl. (5.18) ein vollständig mit Flüssigkeit gefülltes Partikel angenommen ($F \neq f(T) = 1$). Unterstellt man auch hier ein nur teilgefülltes System, so kommt es zu einer starken Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten aufgrund eines abnehmenden Füllgrads. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs ist in Abb. A.25 der effektive Diffusionskoeffizient der Synthesegasspezies CO in Abhängigkeit des Füllgrades F dargestellt.

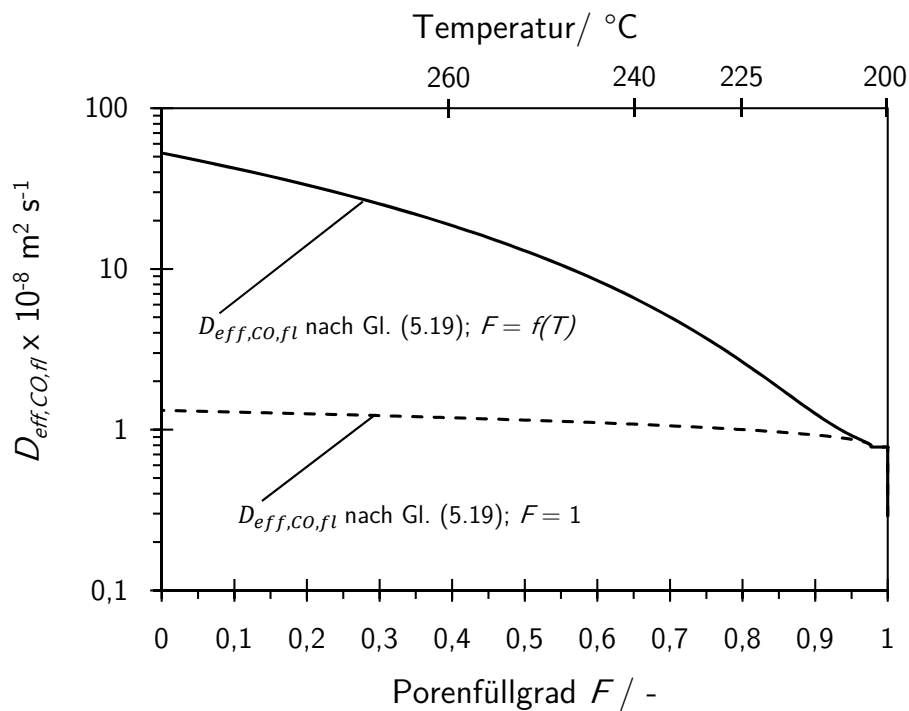


Abb. A.25: Halblogarithmische Auftragung des effektiven Diffusionskoeffizienten von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit des Porenfüllgrads ($\varepsilon_p = 0,53$). Hinweis: auch T variiert.

Ab einer Temperatur von 220°C ($F = 0,9$) nimmt der vom Füllgrad abhängige Diffusionskoeffizient stark zu und ist bei einer Temperatur von 260°C ($F = 0,4$) in etwa 20 Mal so groß wie der Diffusionskoeffizient bei vollständig gefüllten Poren. Aufgrund eines mit der Temperatur sinkenden Porenfüllgrads nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid im Partikel deutlich zu. Der Einfluss der Porediffusion auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit und damit

auf den Porennutzungsgrad wird ab einer Temperatur von 220 °C schwächer, wodurch die Porennutzungsgrade η_1 und η^* zwischen einer Temperatur von 230 °C und 260 °C leicht zunehmen (siehe Abb. A.26). Eine bessere Übereinstimmung von η_1 und η^* mit den experimentellen Werten wird durch den Einsatz eines vom Füllgrad abhängigen Diffusionskoeffizienten jedoch nicht erreicht.

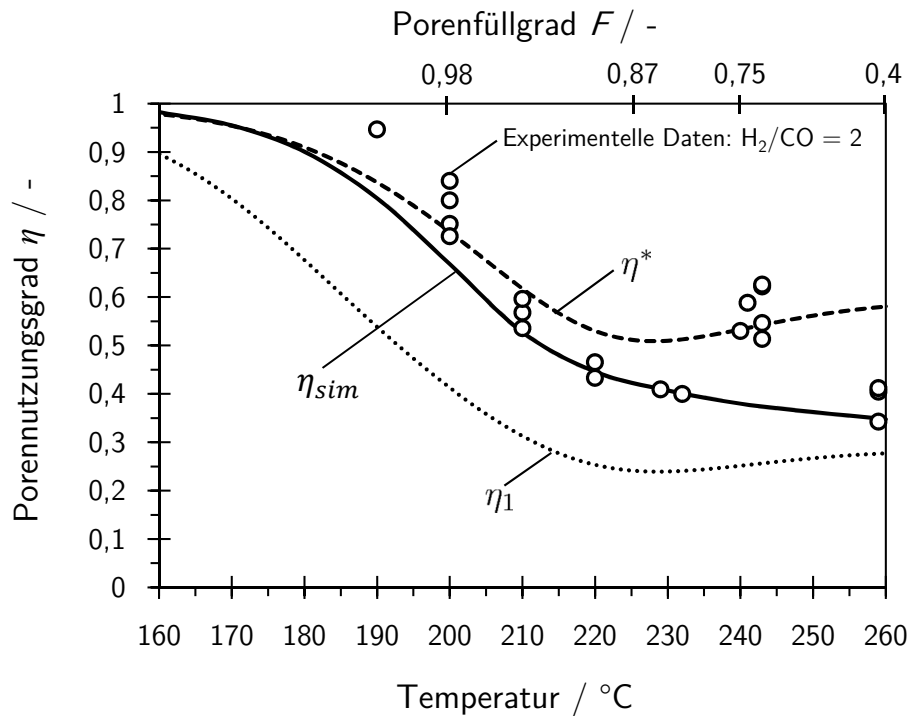


Abb. A.26: Porennutzungsgrade η in Abhängigkeit der Temperatur und vom Porenfüllgrad für ein H_2 -zu- CO -Verhältnis von 2. Hinweis: η_1 wurde über ein Thiele-Modul pseudo-1. Ordnung (siehe Gl. (A.28)) bestimmt, η^* berechnet sich über ein generalisiertes Thiele-Modul (siehe Gl. (A.43)) und η_{sim} wurde durch das Rechenmodell in Kapitel 5.4 ermittelt. Die effektiven Diffusionskoeffizienten wurden dabei nach *Wakao* und *Smith* (siehe Gl. (5.18)) mit einem temperaturabhängigen Porenfüllgrad $F(T)$ berechnet.

A.2.6 Ergänzungen zur EDX-Messung an einem aufgeschnittenen Katalysatorpartikel

Im Folgenden werden die bei der EDX-Analyse auftretenden Abweichungen der Messwerte von den erwarteten Werten der elementaren Anteile von Kohlenstoff C aus Wachsen, Kobalt Co, Aluminium Al und Sauerstoff O diskutiert. Bei der Analyse des Gewichtsanteils an Kobalt von „frischen“ Katalysatorpartikeln (Katalysator vor dem Synthesebetrieb, Co_3O_4/Al_2O_3) konnte mit Hilfe der EDX-Messung ein Anteil von 10 Gew.-% bestimmt werden, der dem durch die ICP-Messung ermittelten Gewichtsanteil entsprach (siehe Abb. 5.31). Somit kann gesagt werden,

dass die Analyse des elementaren Kobaltanteils durch EDX sehr genau arbeitet. Jedoch kommt es bei der Bestimmung der Anteile an C, Al und O zu Signalschwankungen, die hinsichtlich dem Erwartungswert zu Abweichungen führen. In Tab. A.7 sind die durch EDX gemessenen mittleren elementaren Anteile an C, Co, Al und O sowie deren Erwartungswerte unter der Annahme von vollständig oxidiertem Kobalt (CoO) in einem Katalysatorpartikel nach dem Synthesebetrieb bei 260°C aufgeführt. Trotz der Messschwankungen und der daraus resultierenden Abweichungen zwischen den Erwartungswerten und den gemessenen Werten von Al und O ist der Fehler bezüglich dem Gewichtsverhältnis von C zu Co sehr gering. Die Abschätzung des Porenfüllgrads aus dem massebezogenen C/Co-Verhältnis ist daher legitim (siehe Kapitel 5.4.1.2).

Tab. A.7: Durch EDX gemessene mittlere elementare Anteile an C, Co, Al und O sowie deren Erwartungswerte unter der Annahme von vollständig oxidiertem Kobalt (CoO) in einem Katalysatorpartikel nach dem Synthesebetrieb bei 260°C.

	C	Co	Al	O
Mittlerer Anteil / At.-%	18,7	3,7	22,9	54,7
Mittlerer Anteil / Gew.-%	11,6	11,27	31,91	45,22
Erwartungswert / At.-%	18,7	3,7	29,56	48,04
Erwartungswert / Gew.-%	10,86	11,17	39,7	38,27

Die bei der EDX-Analyse aufgetretenen Abweichungen der Messwerte (C, Co, Al, O) von ihren Erwartungswerten (siehe Tab. A.7) sind in Abb. A.27 aufgeführt.

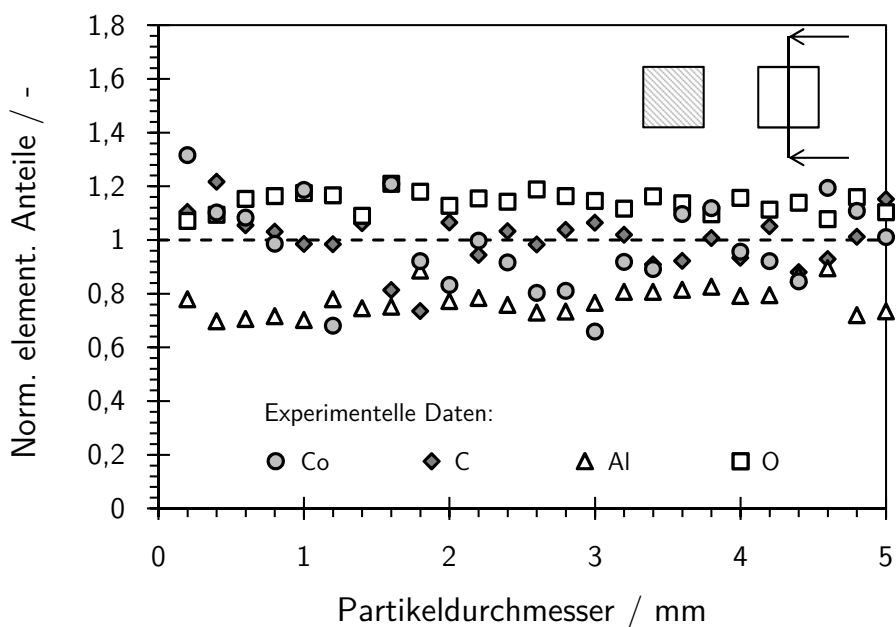


Abb. A.27: Auf ihren Erwartungswert normierte elementare Anteile an C, Co, Al und O eines Katalysatorpartikels nach dem Synthesebetrieb bei 260°C.

Anhang B

B.1 Ergänzungen zu den Rechenmodellen bei Verwendung eines konventionellen Synthesegases

B.1.1 Kriterien zum Ausschluss des Einflusses einer externen Stoff- und Wärmetransportlimitierung sowie interner Temperaturgradienten und einem Einfluss des Produktaustrages auf die chemische Reaktion

Im Folgenden werden Kriterien zum Ausschluss weiterer limitierender Einflüsse des internen und externen Massen- und Wärmetransports formuliert. Die Berechnung der entsprechenden Parameter erfolgt für eine maximale Reaktionstemperatur von 260 °C, die experimentell realisiert als auch hinsichtlich der Simulation eingestellt werden konnten.

B.1.1.1 Péclet-Zahl im Katalysatorpellet

Die Differentialgleichung Gl. (5.10) zur Beschreibung des Zusammenspiels von chemischer Reaktion und interner Stofftransportlimitierung berücksichtigt nicht den Einfluss flüssiger Reaktionsprodukte, die aus dem mesoporösen Partikel ausgetragen werden. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da das Kriterium der Péclet-Zahl für den Massentransport erfüllt ist (siehe Gl. (B.1)).

$$Pe_m = \frac{u_{fl} d_p}{D_{eff}} = 0,22 \ll 1 \quad (B.1)$$

Dabei wird die Fließgeschwindigkeit flüssiger Reaktionsprodukte u_{fl} ($u_{fl} = 8 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ durch die Annahme einer hohen Bildungsrate von $1 \text{ g g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ an Kohlenwasserstoffen mit einer Dichte von 700 kg m^{-3} bestimmt [21]. Ferner stellt d_p den Durchmesser technischer Katalysatorpartikel ($d_p = 5 \text{ mm}$) und D_{eff} den mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten der Eduktgase bei 260 °C dar ($D_{eff} = 2,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

B.1.1.2 Intrapartikuläre Temperaturgradienten

Zur Berechnung interner Temperaturgradienten im Katalysatorpartikel wird die differentielle Stoffbilanz mit der differentiellen Wärmebilanz gekoppelt. Durch die Kombination beider Bilanzen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$T(x) - T_s = \frac{(-\Delta H_r) D_{eff,i}}{\lambda_{Kat}} \cdot (c_{i,s} - c_i(x)) \quad (B.2)$$

Eine maximale Temperaturdifferenz ergibt sich, wenn $c_i(x) = 0$ wird.

$$(T - T_s)_{max} = \frac{(-\Delta H_r) D_{eff,CO}}{\lambda_{Kat}} \cdot c_{CO,s} \quad (B.3)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient bei 260 °C und partiell gefüllten Katalysatorporen wurde nach Gleichung (5.18) bestimmt ($D_{eff,CO} = 1,18 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Für die Reaktionsenthalpie ΔH_r bei 260 °C ergibt sich ein Wert von -160 kJ mol^{-1} . Für die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorpartikel wurde die Wärmeleitfähigkeit des Trägermaterials Aluminiumoxids Al_2O_3 verwendet ($\lambda_{Kat} = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Die Konzentration der Synthesegaskomponente i wird über das Henry'sche Gesetz nach Gl. (2.18) berechnet.

Mit den gegebenen Werten errechnet sich nach Gl. (B.3) eine maximale Temperaturdifferenz von 0,01 K. Somit kann eine Temperaturerhöhung im Partikel aufgrund einer inneren Wärmetransporthemmung vernachlässigt werden.

B.1.1.3 Äussere Wärmetransporthemmung

Der Einfluss der äußeren Wärmetransporthemmung in der Grenzschicht errechnet sich über eine Wärmebilanz. Im stationären Zustand ist die durch die chemische Reaktion im Partikel erzeugte Wärme gleich der abgeführten Wärme:

$$r_{CO,eff} (-\Delta H_r) = \alpha_W A_m (T_s - T_g) \quad (B.4)$$

Durch Umformung von Gleichung B.4 erhält man

$$\frac{T_g}{T_s} = \frac{1}{1 + \frac{r_{CO,eff} (-\Delta H_r)}{T_g \alpha_W A_m}} \quad (B.5)$$

Für die effektive Reaktionsrate bezüglich Kohlenmonoxid folgt:

$$r_{CO,eff} = \eta \cdot r_{CO} \quad (B.6)$$

Dabei liegt der Porennutzungsgrad η bei 260 °C bei nunmehr 30 %.

Die massenspezifische äußere Oberfläche des Katalysators A_m berechnet sich zu:

$$A_m = \frac{A_{ext}}{\rho_{schein} V_{Kat}} = 0,75 \frac{m^2}{kg} \quad (B.7)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient wird über die Nusselt-Zahl für eine Kugelschüttung berechnet [13].

$$Nu_{Schütt} = [1 + 1,5 (1 - \varepsilon_{Schütt})] \cdot Nu_{Kugel} \approx 1,9 \cdot Nu_{Kugel} \quad (B.8)$$

$$Nu_{Kugel} = 2 + 0,664 \sqrt{Re_{Schütt}} \sqrt[3]{Pr} = \frac{\alpha_W d_p}{\lambda_g} \quad (B.9)$$

Für die Prandtl-Zahl folgt:

$$Pr = \frac{c_{p,g} \nu_g \rho_{mol}}{\lambda_g} \quad (B.10)$$

mit der Wärmekapazität der Gasphase $c_{p,g} = 2792 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Gasphase $\lambda_g = 0,16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, der kinematischen Viskosität der Gasphase $\nu_g = 3,16 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und dem molaren Volumen der Gasphase $\rho_{mol} = 703 \text{ mol m}^{-3}$ bei einer Synthesegaszusammensetzung von $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ von 2/1/1 bei 30 bar und 260 °C.

Die Reynolds-Zahl berechnet sich nach

$$Re = \frac{u_{leer} d_p}{\nu_g} \quad (B.11)$$

Dabei lag die Leerrohrgeschwindigkeit bei $0,01 \text{ m s}^{-1}$.

Für das Verhältnis aus T_g/T_s errechnet man einen Wert von 0,995. Damit liegt im untersuchten Temperaturbereich keine Wärmetransporthemmung in der äußeren Grenzschicht vor.

B.1.1.4 Äussere Stofftransportlimitierung

Im stationären Zustand muss die Geschwindigkeit des Stoffübergangs durch die Gasgrenzschicht der beobachtbaren Geschwindigkeit der chemischen Reaktion entsprechen. Für die Massenbilanz an der Grenzschicht folgt demnach:

$$r_{CO,eff} (-\Delta H_r) = \beta_{CO} A_m (c_{CO,g} - c_{CO,s}) \quad (B.12)$$

mit

$$r_{CO,eff} = k_{CO,eff} \cdot c_{CO,g} = \frac{\eta k_{CO}(T) c_{H_2,g}}{(1 + K_{CO}(T) c_{CO,g})^2} \cdot c_{CO,g} \quad (B.13)$$

Aus Gl. (B.12) und Gl. (B.13) erhält man nach Umformen folgenden Ausdruck:

$$\frac{c_{CO,g}}{c_{CO,s}} = \frac{1}{1 - \frac{k_{CO,eff}}{\beta_{CO} A_m}} \quad (B.14)$$

Wird der massenbezogene Stoffübergangskoeffizient gegenüber der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sehr groß, so liegt innerhalb der Grenzschicht kein Konzentrationsgradient vor. Dabei berechnet sich die massenbezogene äußere Oberfläche A_m nach Gl. (B.7). Der massenbezogene Stoffübergangskoeffizient wird in Analogie zum Wärmeübergangskoeffizienten α_W aus der Sherwood-Zahl für eine Kugelschüttung berechnet.

$$Sh_{Schütt} = [1 + 1,5 (1 - \varepsilon_{Schütt})] \cdot Sh_{Kugel} \approx 1,9 \cdot Sh_{Kugel} \quad (B.15)$$

$$Sh_{Kugel} = 2 + 0,664 \sqrt{Re_{Schütt}} \sqrt[3]{Sc} = \frac{\beta_{CO} d_p}{D_{CO,g}} \quad (B.16)$$

Die Schmidt-Zahl ergibt sich dabei zu

$$Sc = \frac{\nu_{CO}}{D_{CO,g}} \approx 0,7 \quad (B.17)$$

Für das Verhältnis aus $c_{CO,g}/c_{CO,s}$ errechnet sich demnach ein Wert von 1,028. Folglich kann ein Einfluss des externen Stofftransports auf die zu beobachtende Reaktion ausgeschlossen werden.

B.1.2 Modell eines vollständig mit flüssigem Reaktionsprodukt gefüllten technischen Partikels

Bei diesem Rechenmodell wird angenommen, dass das mesoporöse Katalysatorpartikel mit flüssigen Reaktionsprodukten vollständig gesättigt ist. Somit wird hier nur die Diffusion der Edukte in den mit flüssigem Produkt gefüllten Poren betrachtet. Die Beschreibung der effektiven Diffusion folgt der klassischen Betrachtung, dass nur ein Teil des Partikels zugänglich ist und Poren keine idealen Zylinder darstellen. Daher ist bei der Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{eff,i}$ die Porosität ε_p und die Tortuosität τ_p mit zu berücksichtigen (siehe Gl. (2.15) in Kapitel 2.6.2.1). Die simulierten Profile der Eduktkonzentrationen, Reaktionsraten und Selektivitäten entsprechen weitestgehend jenen, die über das komplexe Modell einer bimodalen Gewichtung zweier Diffusionsregime (Random-Pore-Modell) erzeugt wurden (siehe Kapitel 5.4). Die Abweichungen bezüglich integraler Größen (Porennutzungsgrad, Methanselektivität) werden in Kapitel B.1.4 diskutiert.

B.1.3 Modell „Kern-Schale“

Das Modell „Kern-Schale“ geht davon aus, dass es aufgrund eines mit der Temperatur sinkenden Porenfüllgrads zur Ausbildung zweier Diffusionsregime im Partikel kommt. Da die katalytisch aktiven Zentren im Inneren des Partikels gleichmäßig verteilt sind (siehe Abb. 5.31), findet die Abscheidung von flüssigem Reaktionsprodukt auch gleichmäßig über die innere Oberfläche des Katalysators statt. Demzufolge bildet sich in den Poren zunächst eine Flüssigkeitsschicht auf der Porenwandung aus. Anschließend füllen sich die Poren aufgrund von Kapillarkräften von innen nach außen. Mit zunehmender Temperatur findet das Porenfüllen nicht mehr vollständig statt und es bildet sich ein Kern mit flüssigem Reaktionsprodukt in dem der Stofftransport ausschließlich von der Diffusion in der Flüssigphase bestimmt wird. Im äußeren Bereich des Partikels, der Schale, wird weiterhin angenommen, dass die Porenoberfläche mit flüssigen Reaktionsprodukten homogen benetzt ist, der Großteil der Poren jedoch hauptsächlich dem Einfluss der Gasphasendiffusion unterliegt. Zur Verdeutlichung des Modells ist die hypothetische Verteilung von Gas- und Flüssigphase in der Pore in Abb. B.1 dargestellt.

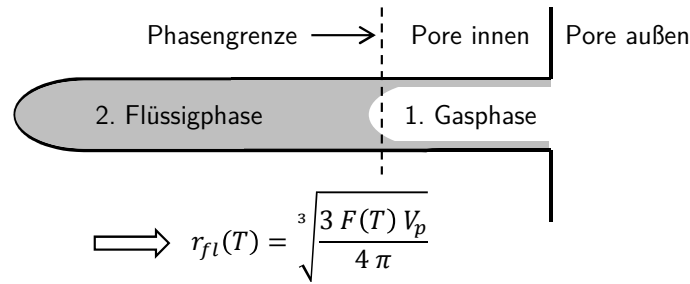


Abb. B.1: Schematische Darstellung der Verteilung von Gas- und Flüssigphase in der Pore bezüglich dem Modell „Kern-Schale“ (F = Füllgrad).

Im Partikel bildet sich nach Abb. B.1 eine Phasengrenze aus, die mit zunehmender Temperatur in das Zentrum des Partikels wandert. Dieses Phänomen wird über den Grenzflächenradius der Flüssigphase r_{fl} , der vom Porenfüllgrad $F(T)$ abhängig ist, in das Rechenmodell implementiert (siehe Gl. (B.18)).

$$r_{fl}(T) = \sqrt[3]{\frac{3 F(T) V_p}{4 \pi}} \quad (\text{B.18})$$

Das Modell unterscheidet an der Phasengrenze ob der Stofftransport maßgeblich durch Gas- oder Flüssigphasendiffusion bestimmt wird. Der Diffusionskoeffizient der Gasphase berechnet sich dabei über Gl. (5.19) und der Diffusionskoeffizient der Flüssigphase über Gl. (5.22). Der effektive Diffusionskoeffizient bezüglich Gas- und Flüssigphase errechnet sich aus den jeweiligen Diffusionskoeffizienten sowie dem Verhältnis aus Porosität ε_p und Tortuosität τ_p . Da auch im äußeren gasphasendominierten Bereich die Porenwänden mit flüssigen Reaktionsprodukten benetzt sind, muss im Bereich der Schale die Löslichkeit der Edukte in der Flüssigphase ebenfalls betrachtet werden. Nachfolgend sind die simulierten Profile der dimensionslosen Eduktkonzentrationen, der Verbrauchsrate an CO und der Methanselektivität in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius aufgetragen. Die dargestellten Verläufe sind das Ergebnisse einer Simulation bei 200 °C und ausschließlichem Stofftransport in der Flüssigphase ($F = 1$) sowie einer Simulation bei 260 °C und starkem Einfluss der Gasphasendiffusion ($F = 0,4$) bei einem volumetrischen Anteil der Schale am Gesamtvolumen von etwa 50 %.

In Abb. B.2 sind die dimensionslosen Konzentrationsprofile von Wasserstoff und Kohlenmonoxid über dem dimensionslosen Partikelradius aufgetragen. Der Verlauf der H_2 -Konzentration (A) und der CO-Konzentration (B) zeigt bei 200 °C einen deutlichen Gradienten von der Katalysatoroberfläche aus. Unter diesen Reaktionsbedingungen sind die Poren des Katalysatorpartikels noch vollständig mit flüssigen Produkten gefüllt. Aufgrund der langsamen Diffusion der Reaktanden in der Flüssigphase liegt hier eine starke Stofftransportlimitierung vor. Mit zunehmender Temperatur wandert jedoch die Phasengrenze zwischen dem mit flüssigen Produkten gefüllten Kern und der stark durch die Gasphase beeinflussten Schale weiter ins Zentrum des Partikels. Als Folge dessen gewinnt die in der Schale vorliegende Gasphasendiffusion nun stärker an Einfluss. Da im

Bereich der Schale der diffusive Transport der Reaktanden im Vergleich zur Flüssigphase in etwa um den Faktor 100 schneller abläuft, ist hier der Konzentrationsgradient der Edukte sehr klein. Die Konzentration an H_2 und CO ist im gasgefüllten äußeren Bereich des Partikels nur marginal kleiner als auf der Katalysatoroberfläche (siehe Abb. B.2 (B)).

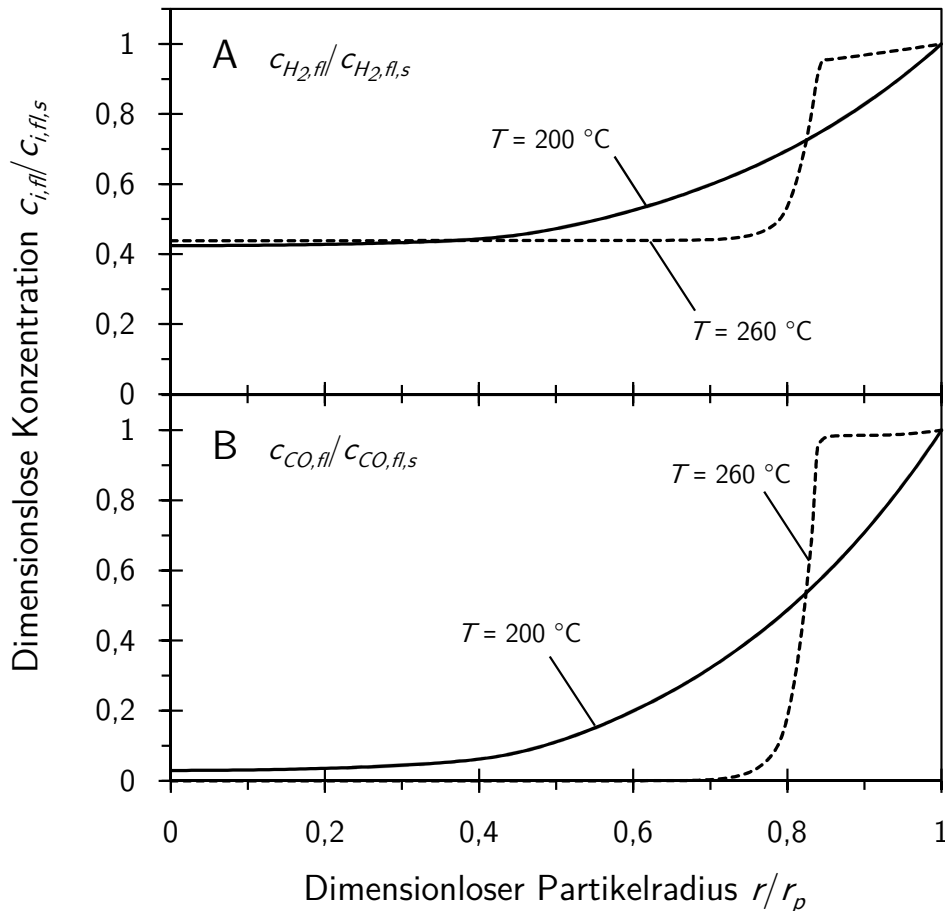


Abb. B.2: Dimensionslose Konzentrationsprofile von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem kugelförmigen Katalysatorpartikel simuliert bei einer Betriebstemperatur von 200 °C (A) und 260 °C (B) ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO} = 5$ bar, $p_{N_2} = 15$ bar, $d_p = 5$ mm, $F(200^\circ C) = 1$, $F(260^\circ C) = 0,4$).

Folglich erhält man für die Schale im Temperaturbereich bis 260 °C ein nahezu intrinsisches Regime, was dazu führt, dass hier die dimensionslose Verbrauchsrate von CO näherungsweise als eins angenommen werden kann und eine intrinsische Methanselektivität vorliegt (siehe Abb. B.3: gestrichelte Linien im Diagramm). Durch volumengewichtete Integration der dargestellten Profile zeigt sich, dass der Porennutzungsgrad im Temperaturbereich zwischen 220 °C und 260 °C zunimmt (siehe Abb. B.4) und die Methanselektivität sinkt (siehe Abb. B.5), da der mit der Temperatur kontinuierlich sich erhöhende volumetrische Anteil der Schale am Gesamtvolumen des Katalysatorpartikels zu einem verstärkten Einfluss des intrinsischen Regimes führt. Dieser Verlauf entspricht jedoch nicht der Realität und bildet die gemessenen Porennutzungsgrade und Methanselektivitäten unzureichend ab (siehe nachfolgendes Kapitel).

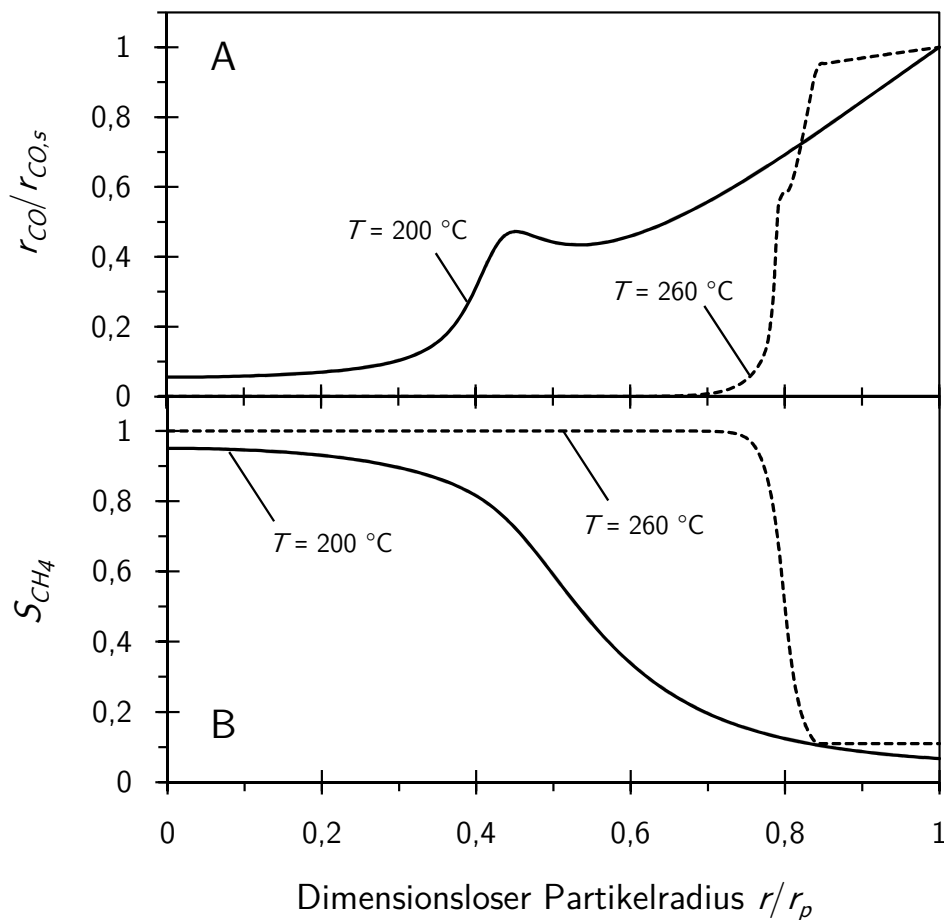


Abb. B.3: Lokale dimensionslose Reaktionsrate an Kohlenmonoxid (A) und Methanselektivität (B) in einem kugelförmigen Katalysatorpartikel simuliert bei einer Betriebstemperatur von 200 °C und 260 °C (Reaktionsbedingungen siehe Abb. B.2).

B.1.4 Vergleich der Berechnungsergebnisse der einzelnen Rechenmodelle

Im folgenden Kapitel werden die Berechnungsergebnisse der Rechenmodelle eines vollständig mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Partikels und des Modells „Kern-Schale“ mit den Ergebnissen des Modells der gewichteten bimodalen Verteilung zweier Poren- bzw. Diffusionsregime (Random-Pore-Modell) verglichen. Dieser Vergleich erfolgt anhand der Abweichung der jeweiligen Modelle von den experimentell bestimmten Porennutzungsgraden und Methanselektivitäten (siehe Abb. B.4 und Abb. B.5). In Abb. B.4 ist der Porennutzungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Im Allgemeinen fällt auf, dass sich die mit Hilfe der Rechenmodelle simulierten Porennutzungsgrade bis zu einer Temperatur von 220 °C kaum voneinander unterscheiden. Dies rührt daher, dass in diesem Temperaturbereich der innere Stofftransport bezüglich aller Modelle

fast ausschließlich von der Diffusion in der Flüssigphase bestimmt wird. Mit steigender Temperatur weichen die berechneten Profile der einzelnen Modelle jedoch zunehmend voneinander ab. So prognostiziert das Rechenmodell eines vollständig mit flüssigen Reaktionsprodukten gefüllten Katalysatorpartikels bei erhöhten Temperaturen sehr viel niedrigere Porennutzungsgrade als sie gemessen wurden. Grund dafür ist, dass der erhöhte Einfluss der Gasphasendiffusion auf die Diffusionsgeschwindigkeit bei starker Porendiffusionshemmung hier nicht berücksichtigt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird somit durch den langsamen Stofftransport in der Flüssigphase stark gehemmt, was bei hohen Temperaturen zu sehr niedrigen Porennutzungsgraden führt. Betrachtet man sich den Verlauf der durch das Modell „Kern-Schale“ simulierten Nutzungsgrade, fällt auf, dass bei erhöhten Temperaturen diese wiederum zunehmen. Erklärt werden kann dieser Verlauf ebenfalls über den diffusiven Stofftransport im Partikel. Wie bereits unter Abschnitt B.1.3 beschrieben, sind dem Modell abhängig vom Porenfüllgrad F zwei unterschiedliche Diffusionsregime zugrunde gelegt. Da mit steigender Temperatur der Porenfüllgrad sinkt (siehe Abb. 5.33), nimmt der Einfluss der Gasphasendiffusion stark zu. Folglich erhöht sich die Diffusionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit, woraus eine Zunahme des Porennutzungsgrads zwischen 230 °C und 260 °C resultiert. Im Vergleich zum Random-Pore-Modell bilden jedoch beide Modelle die experimentell bestimmten Nutzungsgrade nicht hinreichend genau ab.

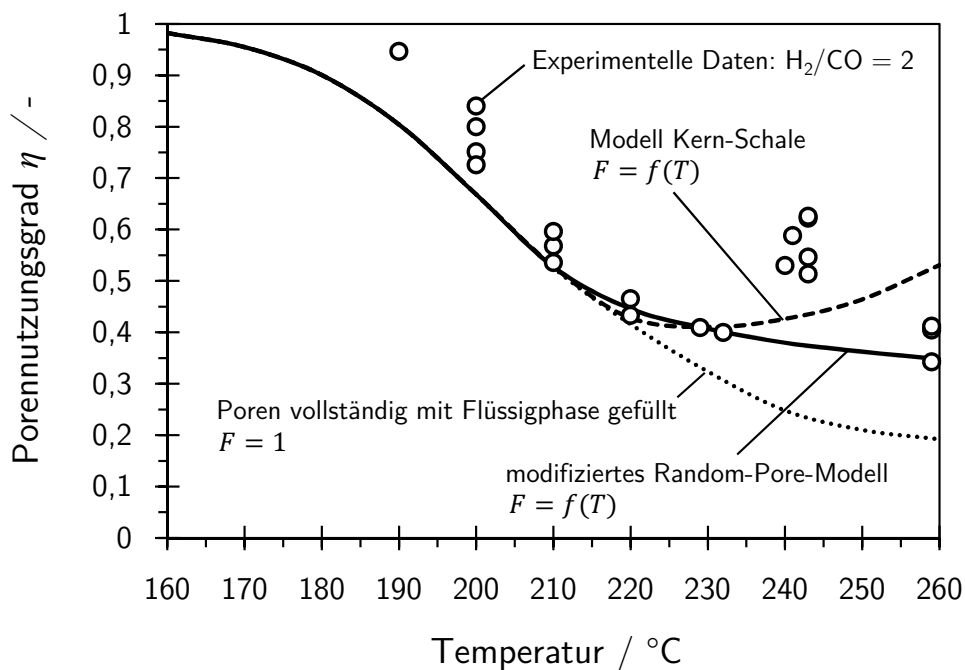


Abb. B.4: Porennutzungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur für ein H_2 -zu- CO -Verhältnis von 2 ($p_{ges} = 30$ bar, $p_{H_2} = 10$ bar, $p_{CO} = 5$ bar, $p_{N_2} = 15$ bar, $d_p = 5$ mm).

Des Weiteren ist in Abb. B.5 die Methanselektivität in Abhängigkeit der Temperatur zu sehen. Auch hier zeigt sich, dass hinsichtlich der berechneten Methanselektivitäten zwischen den Rechenmodellen Unterschiede bestehen. Eine nur geringe Abweichung wird zwischen dem Random-Pore-Modell und dem Rechenmodell eines vollständig mit Flüssigkeit gefüllten Partikels beobachtet. Grund dafür sind die sehr ähnlichen Verläufe der Reaktionsratenprofile beider Modelle. Hinsichtlich dem Rechenmodell mit vollständig gefüllten Poren zeigen diese aufgrund der

stärkeren Konzentrationsgradienten der Edukte einen geringeren volumetrischen Anteil, weshalb sich integral kleinere Methanselektivitäten ergeben. Somit kann auch das Rechenmodell eines vollständig mit flüssigem Reaktionsprodukt gefüllten technischen Partikels die gemessenen Methanselektivitäten sehr gut abbilden. Im Gegensatz dazu zeigt das Rechenmodell „Kern-Schale“ bezüglich der Methanselektivität einen völlig konträren Verlauf. Hier beginnt die Selektivität zu Methan ab einer Temperatur von 220 °C wieder zu sinken. Da die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden im Bereich der Gasphase (Schale) um den Faktor 100 schneller ist als in der Flüssigphase, kommt es in der Schale zu nur sehr kleinen Konzentrationsgradienten. Lokal betrachtet nimmt hier die Methanselektivität im Vergleich zur Selektivität auf der Katalysatoroberfläche nur marginal zu. Bei steigender Temperatur erhöht sich der volumetrische Anteil der Gasphase (Schale) im Partikel, was eine reduzierte Methanselektivität zur Folge hat. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die effektive Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese nicht über das Rechenmodell „Kern-Schale“ beschrieben werden kann. Es wird daher auch davon abgesehen, dass sich unter Reaktionsbedingungen ein mit flüssigen Produkten gefüllter Kern sowie ein äußerer „leerer“ Porenbereich ausbildet, wo nur die Porenwandung mit Flüssigkeit benetzt ist. Das Zusammenspiel aus Produktbildung und Porenentleeren scheint sehr komplex zu sein und liefert eine Abhängigkeit von der Temperatur, weshalb bei technischen Partikeln ($d_p = 5 \text{ mm}$) und hohen Reaktionstemperaturen partiell gefüllte Poren auftreten können. Dadurch kommt es zu einem verstärkten Einfluss der Gasphasendiffusion mit der Temperatur, welcher Zusammenhang im Modell einer bimodal gewichteten Verteilung zweier Diffusionsregime mitberücksichtigt wird. Für das betrachtete Reaktionssystem liefert daher nur das Rechenmodell aus Kapitel 5.4 eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

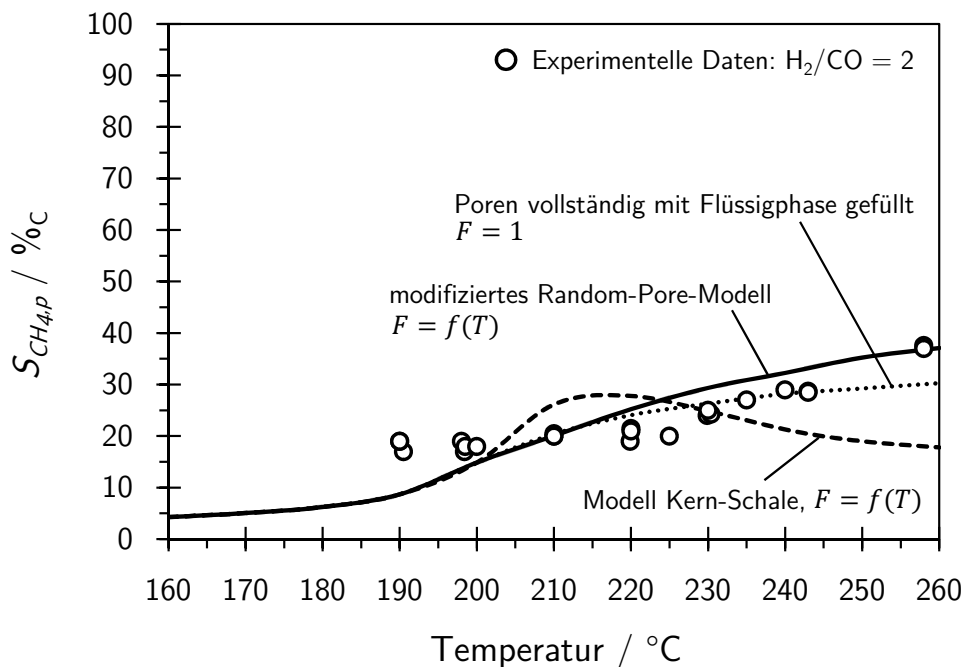


Abb. B.5: Methanselektivität in Abhängigkeit der Temperatur für ein H_2 -zu- CO -Verhältnis von 2 ($p_{\text{ges}} = 30 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}} = 5 \text{ bar}$, $p_{\text{N}_2} = 15 \text{ bar}$, $d_p = 5 \text{ mm}$).

Literaturverzeichnis

- [1] Notz, R. J., Tönnies, I., McCann, N., Scheffknecht, G. und Hasse, H.: CO₂ Capture for Fossil Fuel-Fired Power Plants. *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011), 163–172.
- [2] Schaub, G. und Turek, T.: *Energy flows, material cycles and global development: A process engineering approach to the earth system*. Environmental science and engineering. Berlin, Heidelberg und New York: Springer, 2011.
- [3] Jess, A., Kaiser, P., Kern, C., Unde, R. B. und von Olshausen, C.: Considerations concerning the Energy Demand and Energy Mix for Global Welfare and Stable Ecosystems. *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), 1777–1791.
- [4] Jess, A.: What might be the energy demand and energy mix to reconcile the world's pursuit of welfare and happiness with the necessity to preserve the integrity of the biosphere?. *Energy Policy* 38 (2010), 4663–4678.
- [5] Yang, H., Xua, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., Wright, I.: Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Science* (2008), 14–27.
- [6] Fischer, F. und Tropsch, H.: The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen. *Brennstoff-Chemie* 4 (1923), 276–285.
- [7] Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities. *Topics in Catalysis* 32 (2005), 143–168.
- [8] Kaiser, P., Unde, R. B., Kern, C. und Jess, A.: Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013), 489–499.
- [9] Dry, M. E.: The Fischer-Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today* 71 (2002), 227–241.
- [10] Guettel, R., Kunz, U. und Turek, T.: Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering & Technology* 31 (2008), 746–754.
- [11] Maitlis, P. M. und de Klerk, A.: *Greener Fischer-Tropsch Processes*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2013.
- [12] Dry, M. E.: Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General* 276 (2004), 1–3.
- [13] Jess, A. und Wasserscheid, P.: *Chemical Technology*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2013.
- [14] Gregor, J. H.: Fischer-Tropsch products as liquid fuels or chemicals. *Catalysis Letters* 7 (1990), 317–331.

- [15] Schulz, H.: Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), 3–12.
- [16] Jess, A., Popp, R. und Hedden, K.: Fischer-Tropsch synthesis with nitrogen-rich syngas: Fundamentals and reactor design aspects. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), 321–342.
- [17] Sie, S. T.: *Process Development and Scale Up: Reviews in Chemical Engineering*. 1998.
- [18] Dry, M. E. und Hoogendoorn, J. C.: Technology of the Fischer-Tropsch Process. *Catalysis Reviews* 23 (1981), 265–278.
- [19] Steynberg, A. und Dry, M.: *Fischer-Tropsch technology*. Bd. v. 152. Studies in surface science and catalysis. Amsterdam und Boston, Elsevier, 2004.
- [20] Jess, A. und Kern, C.: Influence of Particle Size and Single-Tube Diameter on Thermal Behavior of Fischer-Tropsch Reactors. Part I. Particle Size Variation for Constant Tube Size and Vice Versa. *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012), 369–378.
- [21] Vervloet, D., Kapteijn, F., Nijenhuis, J. und van Ommen, J. R.: Fischer-Tropsch reaction-diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity and selectivity for a variable chain growth probability. *Catalysis Science & Technology* 2 (2012), 1221–1233.
- [22] Kruit, K. D., Vervloet, D., Kapteijn, F. und van Ommen, J. R.: Selectivity of the Fischer-Tropsch process: deviations from single alpha product distribution explained by gradients in process conditions. *Catalysis Science & Technology* 3 (2013), 2210.
- [23] Kaiser, P., Pöhlmann, F. und Jess, A.: Intrinsic and Effective Kinetics of Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis in View of a Power-to-Liquid Process Based on Renewable Energy. *Chemical Engineering & Technology* 37 (2014), 964–972.
- [24] Kölbel, H. und Ralek, M.: The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase. *Catalysis Reviews* 21 (1980), 225–274.
- [25] Newsome, D. S.: The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews* 21 (1980), 275–318.
- [26] Zhang, H.-b. und Schrader, G. L.: Characterization of a fused iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by in situ laser Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis* 95 (1985), 325–332.
- [27] Rao, K. R. P. M., Huggins, F. E., Mahajan, V., Huffman, G. P., Rao, V. U. S., Bhatt, B. L., Bukur, D. B., Davis, B. H. und O'Brien, R. J.: Mössbauer spectroscopy study of iron-based catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis. *Topics in Catalysis* 2 (1995), 71–78.
- [28] Lox, E. S., Froment, G. F.: Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a promoted iron catalyst: 1, Experimental procedure and results. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1993), 61–70.
- [29] Wojciechowski, B. W.: The Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Reviews* 30 (1988), 629–702.
- [30] Fischer, F., Tropsch, H.: Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen. *Brennstoff-Chemie* 7 (1926), 97.

-
- [31] Anderson, R. B., Storch, H. H. und Golumbic, N.: *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*. New York: Wiley, 1951.
- [32] van der Laan, G. P. und Beenackers, A. A. C. M.: Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews* 41 (1999), 255–318.
- [33] Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. *Fuel Processing Technology* 71 (2001), 157–166.
- [34] Biloen, P., Helle, J. N. und Sachtler, W. M. H.: Incorporation of surface carbon into hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis: Mechanistic implications. *Journal of Catalysis* 58 (1979), 95–107.
- [35] Biloen, P., Helle, J. N., van den Berg, F. G. A. und Sachtler, W. M. H.: On the activity of Fischer-Tropsch and methanation catalysts: A study utilizing isotopic transients. *Journal of Catalysis* 81 (1983), 450–463.
- [36] Govender, N. S., Croon, M. H. J. M. d. und Schouten, J. C.: Reactivity of surface carbonaceous intermediates on an iron-based Fischer-Tropsch catalyst. *Applied Catalysis A: General* 373 (2010), 81–89.
- [37] Bianchi, D., Tau, L. M., Borcar, S. und Bennett, C. O.: Nature of surface species on supported iron during CO/H₂ reaction. *Journal of Catalysis* 84 (1983), 358–374.
- [38] Cheng, J., Gong, X.-Q., Hu, P., Lok, C. M., Ellis, P. und French, S.: A quantitative determination of reaction mechanisms from density functional theory calculations: Fischer-Tropsch synthesis on flat and stepped cobalt surfaces. *Journal of Catalysis* 254 (2008), 285–295.
- [39] Kummer, J. T., DeWitt, T. W. und Emmett, P. H.: Some Mechanism Studies on the Fischer-Tropsch Synthesis Using ¹⁴C. *Journal of the American Chemical Society* 70 (1948), 3632–3643.
- [40] Kummer, J. T. und Emmett, P. H.: Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Alcohols to the Synthesis Gas. *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953), 5177–5183.
- [41] Kölbel, H. und Hanus, D.: Zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese – X. Mitteilung. *Chemie Ingenieur Technik* 46 (1974), 1042–1043.
- [42] Rose, A.: *Nano-carbon supported cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2013.
- [43] de Klerk, A.: *Fischer-Tropsch Refining*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [44] Ponec, V.: Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Reviews* 18 (1978), 151–171.
- [45] Donnelly, T. J., Yates, I. C. und Satterfield, C. N.: Analysis and Prediction of Product Distributions of the Fischer-Tropsch Synthesis. *Energy & Fuels* 2 (1988), 734–739.
- [46] Huff, G. A. und Satterfield, C. N.: Liquid Accumulation in Catalyst Pores in a Fischer-Tropsch Fixed-Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24 (1985), 986–995.

- [47] Puskas, I., Hurlbut, R. S.: Comments about the causes of deviations from the Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products. *Catal. Today* (2003), 99–109.
- [48] Kuipers, E.W., Vinkenburg, I.H., Oosterbeek H.: Chain Length Dependence of α -Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Catalysis* (1995), 137–146.
- [49] Vannice, M. A.: The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2/CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals. *Journal of Catalysis* 50 (1977), 228–236.
- [50] Frohning, C.: in *Chemierohstoffe aus Kohle*. Stuttgart, Thieme Verlag, 1977.
- [51] Kuntze, T.: *Kinetik der Fischer-Tropsch Synthese unter Druck an einem Eisenfällungskatalysator bei Einsatz eines stickstoffreichen Synthesegases*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [52] Raak, H.: *Reaktionskinetische Untersuchungen in der Anfangsphase der Fischer-Tropsch Synthese an einem technischen Eisenfällungskatalysator*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [53] de Smit, E. und Weckhuysen, B. M.: The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. *Chemical Society Reviews* 37 (2008), 2758–2781.
- [54] Riedel, T., Schulz, H., Schaub, G., Jun, K.-W., Hwang, J.-S. und Lee, K.-W.: Fischer-Tropsch on Iron with H_2/CO and H_2/CO_2 as Synthesis Gases: The Episodes of Formation of the Fischer-Tropsch Regime and Construction of the Catalyst. *Topics in Catalysis* 26 (2003), 41–54.
- [55] Satterfield, C. N., Hanlon, R. T., Tung, S. E., Zou, Z. M. und Papaefthymiou, G. C.: Effect of water on the iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 25 (1986), 407–414.
- [56] Herranz, T., Rojas, S., Pérez-Alonso, F. J., Ojeda, M., Terreros, P. und Fierro, J. L. G.: Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. *Journal of Catalysis* 243 (2006), 199–211.
- [57] Reymond, J. P., Mériaudeau, P. und Teichner, S. J.: Changes in the surface structure and composition of an iron catalyst of reduced or unreduced Fe_2O_3 during the reaction of carbon monoxide and hydrogen. *Journal of Catalysis* 75 (1982), 39–48.
- [58] Cheng, J., Hu, P., Ellis, P., French, S., Kelly, G. und Lok, C. M.: Density Functional Theory Study of Iron and Cobalt Carbides for Fischer-Tropsch Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), 1085–1093.
- [59] Rethwisch, D. G. und Dumesic, J. A.: The effects of metal-oxygen bond strength on properties of oxides: II. Water-gas shift over bulk oxides. *Applied Catalysis* 21 (1986), 97–109.
- [60] Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S.-S., Jun, K.-W., Choi, M.-J., Kishan, G. und Lee, K.-W.: Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H_2/CO and H_2/CO_2 syngas using Fe- and Co-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), 201–213.

- [61] Riedel, T., Schaub, G., Jun, K.-W. und Lee, K.-W.: Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), 1355–1363.
- [62] Dry, M. E.: The fischer-tropsch process – commercial aspects. *Catalysis Today* 6 (1990), 183–206.
- [63] Borg, O., Eri, S., Blekkan, E., Storsater, S., Wignum, H., Rytter, E. und Holmen, A.: Fischer-Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *Journal of Catalysis* 248 (2007), 89–100.
- [64] Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Kuipers, H. P. C. E., Oosterbeek, H., Holewijn, J. E., Xu, X. D., Kapteijn, F., Dillen, A. J. van und Jong, K. P. d.: Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), 3956–3964.
- [65] den Breejen, J. P., Radstake, P. B., Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Frøseth, V., Holmen, A. und Jong, K. P. d.: On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), 7197–7203.
- [66] Diehl, F. und Khodakov, A. Y.: Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: a Review. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* 64 (2009), 11–24.
- [67] Enrique, I.: Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General* (1997), 59–78.
- [68] Anderson, R.: „Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis“. *Catalysis*. Hrsg. von Emmet, P. Bd. 4. New York: Van Nostrand Reinhold, 1956.
- [69] Ernst, B., Bensaddik, A., Hilaire, L., Chaumette, P. und Kiennemann, A.: Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer-Tropsch reaction: In situ EXAFS compared to XPS and XRD. *Catalysis Today* 39 (1998), 329–341.
- [70] Bianchi, C. L., Ragaini, V.: Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch Synthesis: Comparison Among Different Preparation Methods. *Catalysis Letters* (2004), 61–65.
- [71] Cronauer, D. C., Elam, J. W., Kropf, A. J., Marshall, C. L., Gao, P., Hopps, S., Jacobs, G. und Davis, B. H.: Fischer-Tropsch Synthesis: Preconditioning Effects Upon Co-Containing Promoted and Unpromoted Catalysts. *Catalysis Letters* 142 (2012), 698–713.
- [72] Song, S.-H., Lee, S.-B., Bae, J. W., Sai Prasad, P. S., Jun, K.-W. und Shul, Y.-G.: Effect of Calcination Temperature on the Activity and Cobalt Crystallite Size of Fischer-Tropsch Co-Ru-Zr/SiO₂ Catalyst. *Catalysis Letters* 129 (2009), 233–239.
- [73] van de Loosdrecht, J., Barradas, S., Caricato, E.A., Ngwenya, N.G., Nkwanyana, P.S. und Rawat, M.A.S.: Calcination of Co-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Topics in Catalysis* (2003), 121–127.
- [74] Huffman, G. P., Shah, N., Zhao, J. M., Huggins, F. E., Hoost, T. E., Halvorsen, S., Goodwin, J. G.: In-Situ XAFS Investigation of K-Promoted Co Catalysts. *Journal of Catalysis* (1995), 17–25.
- [75] Morales, F. und Weckhuysen, B. M.: „Promotion Effects in Co-based Fischer-Tropsch Catalysis“. *Catalysis: Volume 19*. Hrsg. von Spivey, J. J. und Dooley, K. M. Bd. 19. The Royal Society of Chemistry, 2006, 1–40.

- [76] Jacobs, G., Das, T. K., Zhang, Y., Li, J., Racoillet, G. und Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General* 233 (2002), 263–281.
- [77] Tavasoli, A., Sadagiani, K., Khorashe, F., Seifkordi, A. A., Rohani, A. A. und Nakhaeipour, A.: Cobalt supported on carbon nanotubes – A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Fuel Processing Technology* 89 (2008), 491–498.
- [78] Thiessen, J., Rose, A., Meyer, J., Jess, A. und Curulla-Ferré, D.: Effects of manganese and reduction promoters on carbon nanotube supported cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012), 199–206.
- [79] Thiessen, J.: *Immobilisation of Carbon Nanotubes and their Use as Support for Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2014.
- [80] Jung, A.: *Einsatz von Kohlenstoff-Nanomaterialien als neuartige Katalysatorträger*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2009.
- [81] Trépanier, M., Tavasoli, A., Dalai, A. K. und Abatzoglou, N.: Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A-General* 353 (2009), 193–202.
- [82] Zhang, H., Lancelot, C., Chu, W., Hong, J., Khodakov, A., Chernavskii, P., Zheng, J. und Tong, D.: The nature of cobalt species in carbon nanotubes and their catalytic performance in Fischer-Tropsch reaction. *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009), 9241–9249.
- [83] Lillebø, A., Håvik, S., Blekkan, E. A. und Holmen, A.: Fischer-Tropsch Synthesis on SiC-Supported Cobalt Catalysts. *Topics in Catalysis* 56 (2013), 730–736.
- [84] Yu, L., Liu, X., Fang, Y., Wang, C. und Sun, Y.: Highly active Co/SiC catalysts with controllable dispersion and reducibility for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel* 1 (2013), 483–488.
- [85] Ma, W.-P., Ding, Y.-J. und Lin, L.-W.: Fischer-Tropsch Synthesis over Activated-Carbon-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Co Loading and Promoters on Catalyst Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004), 2391–2398.
- [86] Bertole, C. J., Kiss, G. und Mims, C. A.: The effect of surface-active carbon on hydrocarbon selectivity in the cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis* 223 (2004), 309–318.
- [87] Hao, Q.-Q., Wang, G.-W., Zhao, Y.-H., Liu, Z.-T. und Liu, Z.-W.: Fischer-Tropsch synthesis over cobalt/montmorillonite promoted with different interlayer cations. *Fuel* 109 (2013), 33–42.
- [88] McMahon, K. C., Suib, S. L., Johnson, B. G. und Bartholomew Jr, C. H.: Dispersed cobalt-containing zeolite Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis* 106 (1987), 47–53.
- [89] Fraenkel, D. und Gates, B. C.: Shape-selective Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by zeolite-entrapped cobalt clusters. *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980), 2478–2480.

- [90] Wang, S., Yin, Q., Guo, J., Ru, B. und Zhu, L.: Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts. *Fuel* (2013), 597–603.
- [91] Iglesia, E., Soled, S. L., Fiato, R. A. und Via, G. H.: Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Journal of Catalysis* 143 (1993), 345–368.
- [92] Kogelbauer, A., Goodwin, J. G. J. und Oukaci, R.: Ruthenium Promotion of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalysts. *Journal of Catalysis* 160 (1996), 125–133.
- [93] Martinez, A., Lopez, C., Márquez, F. und Diaz, I.: Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis* 220 (2003), 486–499.
- [94] Qiu, X., Tsubaki, N., Sun, S. und Fujimoto, K.: Influence of noble metals on the performance of Co/SiO₂ catalyst for 1-hexene hydroformylation. *Fuel* 81 (2002), 1625–1630.
- [95] Rygh, L. E. S. und Nielsen, C. J.: Infrared Study of CO Adsorbed on a Co/Re/ γ -Al₂O₃-Based Fischer-Tropsch Catalyst. *Journal of Catalysis* 194 (2000), 401–409.
- [96] Tsubaki, N., Sun, S. und Fujimoto, K.: Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Catalysis* 199 (2001), 236–246.
- [97] Vada, S., Hoff, A., Ådnanes, E., Schanke, D. und Holmen, A.: Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and rhenium. *Topics in Catalysis* 2 (1995), 155–162.
- [98] Xu, D., Li, W., Duan, H., Ge, Q. und Xu, H.: Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru. *Catalysis Letters* 102 (2005), 229–235.
- [99] Hilmen, A. M., Schanke, D. und Holmen, A.: TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Letters* 38 (1996), 143–147.
- [100] Zsoldos, Z., Hoffer, T. und Gucci, L.: Structure and catalytic activity of alumina-supported platinum-cobalt bimetallic catalysts. 1. Characterization by x-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991), 798–801.
- [101] Tsakoumis, N. E., Rønning, M., Borg, Ø., Rytter, E. und Holmen, A.: Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review. *Catalysis Today* 154 (2010), 162–182.
- [102] Blekkan, A. E., Borg, O., Froseth, V. und Holmen, A.: „Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts: the effect of water“. *Catalysis*. Bd. 20. The Royal Society of Chemistry, 2007, 13–32.
- [103] Bertole, C. J., Mims, C. A. und Kiss, G.: The Effect of Water on the Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Catalysis* 210 (2002), 84–96.
- [104] Dalai, A. K. und Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. *Applied Catalysis A: General* 348 (2008), 1–15.

- [105] Hilmen, A. M., Schanke, D., Hanssen, K. F. und Holmen, A.: Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), 169–188.
- [106] Jacobs, G., Das, T. K., Patterson, P. M., Li, J., Sanchez, L. und Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis XAFS: XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 247 (2003), 335–343.
- [107] Li, J., Jacobs, G., Das, T. und Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a ruthenium promoted Co/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 233 (2002), 255–262.
- [108] Li, J., Jacobs, G., Das, T., Zhang, Y. und Davis, B.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 236 (2002), 67–76.
- [109] Li, J., Zhan, X., Zhang, Y., Jacobs, G., Das, T. und Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the deactivation of Pt promoted Co/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 228 (2002), 203–212.
- [110] Schanke, D., Hilmen, A. M., Bergene, E., Kinnari, K., Rytter, E., Ådnanes, E. und Holmen, A.: Reoxidation and Deactivation of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts. *Energy & Fuels* 10 (1996), 867–872.
- [111] Storsæter, S., Borg, Ø., Blekkan, E. A. und Holmen, A.: Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. *Journal of Catalysis* 231 (2005), 405–419.
- [112] van Berge, P. J., van de Loosdrecht, J., Barradas, S. und van der Kraan, A. M.: Oxidation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts as a deactivation mechanism. *Catalysis Today* 58 (2000), 321–334.
- [113] Viljoen, E. L. und Steen, E.: Rate of Oxidation of a Cobalt Catalyst in Water and Water/Hydrogen Mixtures: Influence of Platinum as a Reduction Promoter. *Catalysis Letters* 133 (2009), 8–13.
- [114] van Steen, E., Claeys, M., Dry, M. E., Loosdrecht, J. van de, Viljoen, E. L. und Visagie, J. L.: Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), 3575–3577.
- [115] Bartholomew, C. H.: Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A* (2001), 17–60.
- [116] Agrawal, P. K., Fitzharris, W. D., Katzer, J. R.: Sulfur Poisoning and Carbon Deactivation of Alumina-Supported Ni, Co, Fe and Ru Catalysts in CO Hydrogenation: Catalyst Deactivation. *Studies in Surface Science and Catalysis* (1980), 179–200.
- [117] Bowman, R. M., Bartholomew, C. H.: Deactivation by carbon of Ru/Al₂O₃ during CO hydrogenation. *Applied Catalysis* (1983), 179–187.
- [118] Iglesia, E., Soled, S. L., Fiato, R. A., Via, G. H.: Dispersion, support, and bimetallic effects in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* (1994), 433–442.

- [119] Storsæter, S., Hilmen, A.-., Lindvag, O., Bergene, E., Schanke, D., Eri, S. und Holmen, A.: Effect of Water on the Fischer-Tropsch Synthesis on Supported Cobalt Catalysts. *Fuel Chemistry Division Reprints* 47 (2002), 158.
- [120] Lögdberg, S., Boutonnet, M., Walmsley, J. C., Järås, S., Holmen, A. und Blekkan, E. A.: Effect of water on the space-time yield of different supported cobalt catalysts during Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* 393 (2011), 109–121.
- [121] Gnanamani, M. K., Jacobs, G., Pendyala, V. R. R., Ma, W., Davis, B. H.: *Hydrogenation of Carbon Dioxide to Liquid Fuels: Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization*. 1. Aufl. John Wiley & Sons, 2014.
- [122] Choi, M.-J., Kim, J.-S., Kim, H.-K., Lee, S.-B., Kang, Y. und Lee, K.-W.: Hydrogenation of CO₂ over Fe-K-based catalysts in a fixed bed reactors at elevated pressure. *Korean Journal of Chemical Engineering* 18 (2001), 646–651.
- [123] Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W. und Willauer, H. D.: Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons. *Energy & Environmental Science* 3 (2010), 884–890.
- [124] Gnanamani, M. K., Shafer, W. D., Sparks, D. E. und Davis, B. H.: Effect of CO₂ containing syngas over Pt promoted Co/Al₂O₃ and K-promoted Fe catalysts. *Catalysis Communications* (2011), 936–939.
- [125] Kang, S. C., Jun, K.-W., Lee, Y.-J.: Effects of the CO/CO₂ Ratio in Synthesis Gas on the Catalytic Behavior in Fischer-Tropsch Synthesis Using K/Fe-Cu-Al Catalyst. *Energy & Fuels* (2013), 6377–6387.
- [126] Krishnamoorthy, S., Li, A. und Iglesia, E.: Pathways for CO₂ Formation and Conversion During Fischer-Tropsch Synthesis on Iron-Based Catalysts. *Catalysis Letters* 80 (2002), 77–86.
- [127] Moreno-Castilla, C., Salas-Peregrín, M. A. und López-Garzón, F. J.: Hydrogenation of CO₂ and CO by Fe catalysts obtained from Fe₂(CO)₉ and Fe₃(CO)₁₂ clusters supported on activated carbons. *Fuel* 74 (1995), 830–835.
- [128] Riedel, T., Schaub, G.: Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts – Effects of CO₂. *Topics in Catalysis* (2003), 145–156.
- [129] Rohde, M. P., Unruh, D. und Schaub, G.: Membrane Application in Fischer-Tropsch Synthesis to Enhance CO₂ Hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), 9653–9658.
- [130] Sai Prasad, P. S., Bae, J. W., Jun, K.-W. und Lee, K.-W.: Fischer-Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* 12 (2008), 170–183.
- [131] Yao, Y., Liu, X., Hildebrandt, D. und Glasser, D.: Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over an Iron Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011), 11002–11012.
- [132] Zhang, Y., Jacobs, G., Sparks, D. E., Dry, M. E. und Davis, B. H.: CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Today* 71 (2002), 411–418.

- [133] Yao, Y., Hildebrandt, D., Glasser, D. und Liu, X.: Fischer-Tropsch Synthesis Using $H_2/CO/CO_2$ Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010), 11061–11066.
- [134] Yao, Y., Liu, X., Hildebrandt, D. und Glasser, D.: The effect of CO_2 on a cobalt-based catalyst for low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal* 193–194 (2012), 318–327.
- [135] Kaiser, P.: *Fischer-Tropsch-Synthese an Eisen- und Cobaltkatalysatoren mit kohlendioxidreichem Synthesegas*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2014.
- [136] Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Zennaro, R. und Finocchio, E.: Fischer-Tropsch synthesis on a Co/Al_2O_3 catalyst with CO_2 containing syngas. *Applied Catalysis A: General* 355 (2009), 61–68.
- [137] Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., Davis, B. H. und Willauer, H. D.: Influence of Gas Feed Composition and Pressure on the Catalytic Conversion of CO_2 to Hydrocarbons Using a Traditional Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalyst. *Energy & Fuels* 23 (2009), 4190–4195.
- [138] Gnanamani, M. K., Jacobs, G., Shafer, W. D., Sparks, D. und Davis, B. H.: Fischer-Tropsch Synthesis: Deuterium Kinetic Isotope Study for Hydrogenation of Carbon Oxides Over Cobalt and Iron Catalysts – Springer. *Catalysis Letters* (2011), 1420–1428.
- [139] Liu, X., Hildebrandt, D.: The effect of CO_2 on a cobalt-based catalyst for low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal* (2012), 318–327.
- [140] Ribeiro, F. H., Schach von Wittenau, A. E., Bartholomew, C. H. und Somorjai, G. A.: Reproducibility of Turnover Rates in Heterogeneous Metal Catalysis: Compilation of Data and Guidelines for Data Analysis. *Catalysis Reviews* 39 (1997), 49–76.
- [141] Zennaro, R., Tagliabue, M. und Bartholomew, C. H.: Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on titania-supported cobalt. *Catalysis Today* 58 (2000), 309–319.
- [142] Adesina, A. A.: Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. *Applied Catalysis A: General* (1996), 345–367.
- [143] van Steen, E. und Schulz, H.: Polymerisation kinetics of the Fischer-Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), 309–320.
- [144] Atashi, H., Mansouri, M., Hosseini, S., Khorram, M., Mirzaei, A., Karimi, M. und Mansouri, G.: Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis over an impregnated cobalt-potassium catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29 (2012), 304–309.
- [145] Becker, H., Güttel, R. und Turek, T.: Optimization of Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis by Introduction of Transport Pores. *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014), 544–549.
- [146] Keyser, M. J., Everson, R. C. und Espinoza, R. L.: Fischer-Tropsch Kinetic Studies with Cobalt-Manganese Oxide Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (1999), 48–54.

- [147] Rautavuoma, A. O. I., van der Baan, H. S.: Kinetics and mechanism of the fischer-tropsch hydrocarbon synthesis on a cobalt on alumina catalyst. *Applied Catalysis* 1 (1981), 247–272.
- [148] Yates, I. C. und Satterfield, C. N.: Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. *Energy & Fuels* 5 (1991), 168–173.
- [149] Visconti, C., Tronconi, E., Lietti, L., Forzatti, P., Rossini, S. und Zennaro, R.: Detailed Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts Based on H-Assisted CO Activation. *Topics in Catalysis* 54 (2011), 786–800.
- [150] Thiel, E. W.: Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* (1939), 916–920.
- [151] Satterfield, C. N.: *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. M.I.T. Press, 1970.
- [152] Wang, Y.-N., Xu, Y.-Y., Xiang, H.-W., Li, Y.-W. und Zhang, B.-J.: Modeling of Catalyst Pellets for Fischer-Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), 4324–4335.
- [153] Dixit, R. S., Tavlarides, L. L.: Integral method of analysis of fischer-tropsch synthesis reactions in a catalyst pellet. *Chemical Engineering Science* (1982), 539–544.
- [154] Chou, J. S. und Chao, K. C.: Solubility of synthesis and product gases in a Fischer-Tropsch SASOL wax. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992), 621–623.
- [155] Huang, S. H., Lin, H. M. und Chao, K. C.: Solubility of carbon dioxide, methane, and ethane in n-octacosane. *Journal of Chemical & Engineering Data* 33 (1988), 143–145.
- [156] Huang, S. H., Lin, H. M., Tsai, F. N. und Chao, K. C.: Solubility of synthesis gases in heavy n-paraffins and Fischer-Tropsch wax. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27 (1988), 162–169.
- [157] Marano, J. J., and Holder, G. D.: Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations. *Fluid Phase Equilibria* (1997), 1–21.
- [158] Y.-N. Wang, Y.-W. Li, L. Bai, Y.-L. Zhao, B.-J. Zhang: Correlation for gas-liquid equilibrium prediction in Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel* (1999), 911–917.
- [159] Patzlaff, J., Liu, Y., Graffmann, C. und Gaube, J.: Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), 109–119.
- [160] Schulz, H., van Steen, E., Claeys, M.: Specific inhibition as the kinetic principle of the Fischer-Tropsch synthesis. *Top. Catal.* (1995), 223–234.
- [161] Pichler, H. und Schulz, H.: Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂. *Chemie Ingenieur Technik* 42 (1970), 1162–1174.
- [162] Kibby, C. L., Panell, R., Kobylinsky, T.: Hydrogenation of olefins in the presence of carbon monoxide on supported cobalt catalysts. *Prepr. ACS Div. Petr. Chem.* (1984), 1113.
- [163] Gall, D., Gibson, E. J., Hall, C. C.: The Distribution of Alcohols in the Products of the Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Appl. Chem* (1952), 371–380.

- [164] Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R. J.: Transport enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis. *J. Catal.* (1991), 238–256.
- [165] Seyer, WM. F., Patterson, R. F., Keays, J. L.: *The Density and Transition Points of the n-Paraffin Hydrocarbons*. Vancouver und Canada, 1944.
- [166] Heym, F.: *Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2013.
- [167] Froment, G. F. und Bischoff, K. B.: *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: John Wiley und Sons, 1990.
- [168] Baerns, M.: *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie*. Stuttgart, Thieme Verlag, 2006.
- [169] Rodden, J. B., Erkey, C. und Akgerman, A.: Mutual diffusion coefficients for several dilute solutes in n-octacosane and the solvent density at 371-534 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 33 (1988), 450–453.
- [170] Erkey, C., Rodden, J. B. und Akgerman, A.: Diffusivities of synthesis gas and n-alkanes in Fischer-Tropsch wax. *Energy & Fuels* 4 (1990), 275–276.
- [171] Makrodimitri Z. A., Unruh D. J. M., and Economou I. G.: Molecular Simulation of Diffusion of Hydrogen, Carbon Monoxide, and Water in Heavy n-Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B* (2011), 1429–1439.
- [172] Heller, A., Koller, T. M., Rausch, M. H., Fleys, M. S. H., Bos, A. N. R., van der Laan, G. P., Makrodimitri, Z. A., Economou, I. G. und Fröba, A. P.: Simultaneous determination of thermal and mutual diffusivity of binary mixtures of n-octacosane with carbon monoxide, hydrogen, and water by dynamic light scattering. *The Journal of Physical Chemistry. B* 118 (2014), 3981–3990.
- [173] Xu, B., Fan, Y., Zhang, Y., Tsubaki, N.: Pore Diffusion Simulation Model of Bimodal Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. *AIChE J.* (2005), 2068–2076.
- [174] Chickos, J., Hanshaw, W.: Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C₂₁ to C₃₀ at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data* (2004), 77–85.
- [175] Chickos, J., Lipkind, D.: Hypothetical Thermodynamic Properties: Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the Even n-Alkanes from C₇₈ to C₉₂ at T = 298.15 K by Correlation-Gas Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data* (2008), 2432–2440.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Ferdinand Michael Pöhlmann
Frankenstr. 3
95448 Bayreuth
Geb. am 11.11. 1986 in Bayreuth
ledig, deutsch

Schulbildung

1993 – 1997 Grundschule (Kulmbach, Max-Hundt-Schule)
1997 – 2006 Gymnasium (Kulmbach, Caspar-Fischer-Gymnasium)

Zivildienst

2006 – 2007 Zivildienst im Bezirkskrankenhaus, Bayreuth

Studium

10.2007 – 10.2012 Diplomstudiengang der Umwelt- und Biologieingenieurwissenschaften an der Universität Bayreuth
Abschluss: Dipl.-Ing. (Univ.)

Berufstätigkeit

seit 12.2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth